



UNIVERSITÀ DI PISA

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

CLASSE: LM-71 Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

VALORIZZAZIONE ENERGETICA DEI FANGHI DI DEPURAZIONE INDUSTRIALI

RELATORI

Prof. Giorgio VALENTINI

Dott.ssa Francesca GAMBINERI

CONTRORELATORE

Prof. Alessio CECCARINI

CANDIDATA

Elena BURATTI

A.A. 2013/2014

Riassunto

Il presente lavoro si inserisce nel più ampio contesto di un progetto di ricerca, co-finanziato dalla Regione Toscana, avente per oggetto il recupero di energia e di materia dai fanghi del comparto conciario.

La produzione di enormi quantitativi di fanghi industriali, derivati dai processi depurativi dei reflui conciari, è un annoso problema che affligge la zona del Comprensorio del Cuoio, nella zona del Valdarno inferiore. Tali fanghi, pur avendo una prevalente natura organica, contengono concentrazioni elevate di inquinanti, in generale metalli pesanti, tali da impedirne un ri-utilizzo nobile (es. come ammendante in agricoltura).

La gestione di tali matrici fangose impatta ovviamente in modo assai significativo sui costi della depurazione dei reflui, sia per le implicazioni legate agli impatti ambientali, che della sostenibilità economica.

Costituisce quindi un obiettivo di enorme interesse individuare un metodo di valorizzazione di questi fanghi, in modo da ridurre gli impatti legati all'attuale sistema di gestione di tali rifiuti.

Nel presente lavoro si è studiata, come tecnica di valorizzazione energetica, la **digestione anaerobica** del fango industriale, processo ancora inesplorato per questo tipo di matrice. Utilizzando il fango come substrato nutritivo per batteri specifici in grado di condurre fermentazioni anaerobiche, è infatti possibile produrre il biogas (miscela gassosa ricca di metano, fonte di energia rinnovabile) unitamente al cosiddetto "digestato residuo". Le caratteristiche quali-quantitative di entrambi questi flussi condizionano il successo del processo.

Nella attività sperimentale sono state prese in esame due tipologie di fanghi biologici derivanti da:

- sezione di decantazione primaria dell'Impianto Cuoiodepur,
- sezione di decantazione secondaria dell'Impianto Aquarno,

che differiscono tra loro per diversi aspetti, come documentato da caratterizzazioni chimiche e fisiche preliminari.

Seppure, a livello sperimentale, si sia dimostrato da test di laboratorio che entrambi questi fanghi possono subire una parziale degradazione anaerobica, lo studio che abbiamo intrapreso si è incentrato sulla ricerca di condizioni di processo capaci di:

- incrementare la resa e la velocità della produzione di biogas;
- ottenere un biogas ad elevato contenuto energetico (CH_4)

E' infatti intuitivo che il processo di digestione anaerobica, per essere realisticamente "sostenibile", si deve orientare ad ottenere solo una porzione del biogas teoricamente producibile dalla biomassa, dato che, quanto più si spinge in avanti il processo, tanto maggiori sono (esponenzialmente) i costi legati alla produzione. In questo contesto, la possibilità di avere reazioni anaerobiche "veloci", controbattendo la naturale lentezza di questi processi, assume un ruolo fondamentale.

La strategia che si è seguita parte dalla considerazione che un modo per influenzare il processo biologico in esame è quello di aumentare la quantità di materia organica biodisponibile ai microrganismi nell'ambiente di reazione.

E' stata quindi condotta una estensiva indagine sperimentale per valutare diverse tecniche di pretrattamento dei fanghi, con lo scopo di aumentare la frazione organica in fase solubile, osservando al contempo le correlazioni tra le condizioni di pretrattamento e le composizioni del biogas ottenibile a seguito della digestione anaerobica.

Sono stati esaminati i risultati di diversi tipi di pretrattamenti basati su principi chimici (ossidazione parziale, idrolisi) o fisici (riscaldamento).

Insieme allo studio dei diversi pretrattamenti, sono stati eseguiti test di digestione anaerobica a 28 giorni utilizzando condizioni di processo "mesofile" (temperatura: 37°C) o "termofile" (temperatura: 58°C).

Il successivo approfondimento del ruolo delle diverse variabili che governano le efficienze dei pretrattamenti che sono risultati più interessanti, ha permesso di individuare la combinazione più efficace di condizioni, per ottenere la massima solubilizzazione della materia organica alla quale corrisponda la migliore e più rapida produzione di biogas.

Si è così potuto appurare che le maggiori produttività in metano e le migliori caratteristiche energetiche del biogas prodotto si ottengono:

- per il fango Primario (Cuoidepur) con un pretrattamento basato sull'idrolisi basica, condotta a 58°C per 72 h, ed una digestione anaerobica di tipo "mesofilo";
- per il fango Secondario (Aquarno) con un pretrattamento basato sull'idrolisi basica, condotta a 37 °C o 58°C per 1 h, ed una digestione anaerobica di tipo "termofilo".

Estremamente interessante, in questo contesto, è risultato l'impiego di "idrolizzati proteici" acidi - derivanti dalla valorizzazione dei "carnicci" (rifiuto del processo di concia) – come agenti acidificanti del fango pretrattato per idrolisi alcalina.

L'ultima parte del lavoro sperimentale ha riguardato la caratterizzazione di processi di digestione anaerobica dei fanghi, basati sulle tecniche messe a punto su scala di laboratorio, e trasferiti su impianto pilota a funzionamento semi-continuo.

Tale sperimentazione è ancora in corso, ma ha mostrato il ruolo fondamentale del lavoro sperimentale condotto in precedenza, allo scopo di orientare e dimensionare l'attività su più ampia scala.

1. Introduzione e scopo della tesi	1
1.1. La situazione del Distretto Conciario Toscano.....	1
1.2. Depurazione industriale dei reflui conciari del Distretto	4
1.3. Destino dei fanghi di depurazione industriale prodotti nel Distretto	6
1.4. Scopo delle tesi.....	8
2. Stato dell'arte	11
2.1. Processo di depurazione delle acque reflue industriali	11
2.2. Linea fanghi: trattamento e smaltimento	14
2.3. Digestione anaerobica dei fanghi.....	17
2.3.1. Biochimica del processo.....	21
2.3.2. Chimica-fisica del processo	23
2.4. Parametri di controllo e stabilità del processo	24
2.4.1. Microrganismi.....	24
2.4.2. Temperatura e tempo di residenza	25
2.4.3. pH	27
2.4.4. Umidità	27
2.4.5. Composizione del biogas	28
2.4.6. Acidi grassi volatili (VFA)	29
2.4.7. Inibitori	30
2.4.8. Natura delle biomasse	33
2.5. Le apparecchiature: i digestori.....	34
2.5.1. Parametri di gestione del reattore.....	36
2.6. Bilancio energetico	38
2.7. Costi e distribuzione degli impianti.....	39
2.8. Benefici ambientali.....	40
3. Descrizione generale del progetto sperimentale	42
3.1. Studio preliminare dei fanghi Primario e Secondario	43
3.2. Prima fase: studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica	47
3.3. Seconda fase: studio dei pretrattamenti dei fanghi e digestione anaerobica	48
3.4. Terza fase: ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica	49
3.5. Quarta fase: utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento dei fanghi	51
3.6. Quinta fase: scale up del processo di digestione anaerobica	54
4. Studio preliminare dei fanghi Primario e Secondario	55
4.1. Caratteristiche dei fanghi di depurazione presi in esame.....	55
4.1.1. Fango Primario	55
4.1.2. Fango Secondario	57
4.2. Confronto fra le due tipologie di fango	59
4.3. Messa a punto di prove di digestione anaerobica.....	62
4.4. Conclusioni sullo studio preliminare della digestione dei fanghi Primario e Secondario	66
5. Prima fase: studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica	67
5.1. Caratterizzazione delle matrici e digestione anaerobica	67

5.2.	Conclusioni sullo studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica.....	74
6.	Seconda fase: pretrattamenti fanghi e digestione anaerobica	75
6.1.	Pretrattamenti del fango Primario.....	76
6.1.1.	Idrolisi Termica Acida e Basica.....	77
6.1.1.2.	Idrolisi Basica	78
6.1.2.	Processo di Perossidazione (Fenton).....	79
6.1.3.	Ozonolisi	80
6.1.4.	Ossidazione con aria ionizzata (trattamento NTP)	82
6.1.5.	Trattamento enzimatico	82
6.2.	Caratterizzazione post-trattamento del fango Primario.....	85
6.3.	Digestione anaerobica dei fanghi Primari pretrattati.....	87
6.3.1.	Analisi qualitativa del biogas.....	88
6.3.2.	Analisi quantitativa del biogas	90
6.4.	Caratterizzazione dei fanghi Primari prima e dopo la digestione	96
6.4.1.	Analisi del COD e del pH del digestato	96
6.4.2.	Analisi dei solidi del digestato	98
6.4.3.	Analisi del contenuto di azoto del digestato.....	99
6.4.4.	Analisi del contenuto di zolfo nel digestato	101
6.4.5.	Analisi del contenuto di metalli nel digestato.....	103
6.4.6.	Determinazione della fitotossicità dei digestati	104
6.5.	Conclusioni sul pretrattamento e digestione del fango Primario	105
6.6.	Pretrattamenti e digestione anaerobica del fango Secondario	107
6.7.	Conclusioni sul pretrattamento del fango Primario e Secondario	108
7.	Terza fase: ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica	109
7.1.	Caratterizzazione dei fanghi dopo il pretrattamento	114
7.2.	Digestione anaerobica dei fanghi Primario e Secondario pretrattati.....	120
7.2.1.	Digestione anaerobica mesofila fango Primario	120
7.2.2.	Digestione anaerobica termofila fango Primario	125
7.2.3.	Digestione anaerobica mesofila fango Secondario	129
7.2.4.	Digestione anaerobica termofila fango Secondario	133
7.3.	Caratterizzazione del fango prima e dopo la digestione.....	138
7.3.1.	Digestione anaerobica mesofila fango Primario	138
7.3.2.	Digestione anaerobica termofila fango Primario	142
7.3.3.	Digestione anaerobica mesofila fango Secondario	147
7.3.4.	Digestione anaerobica termofila fango Secondario	150
7.4.	Conclusioni sull'ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica	155
8.	Quarta fase: utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento di fanghi	158
8.1.	Caratterizzazione dei fanghi pretrattati e aggiunti dell'idrolizzati proteici.....	160
8.2.	Digestione anaerobica dei fanghi con l'aggiunta di idrolizzati proteici.....	164
8.3.	Caratterizzazione dei fanghi prima e dopo la digestione.....	170
8.4.	Conclusioni sull'utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento dei fanghi	173
9.	Quinta fase: scale up del processo di digestione anaerobica	174
9.1.	Monitoraggio del digestato	175
9.2.	Nastro pressatura del digestato	179

9.3.	Conclusioni sullo scale up del processo di digestione anaerobica	181
10.	Conclusioni generali	183
A.	Il processo conciario.....	189
A.1.	Lavori di riviera	189
A.1.1	Lavaggio e rinverdimento	190
A.1.2	Calcinio e depilazione	192
A.1.3	Scarnatura e spaccatura	194
A.1.4	Decalcinazione e macerazione	194
A.1.5	Sgrassaggio.....	195
A.2.	Fasi della concitura	195
A.2.1	Pikel	195
A.2.2	Concia	196
A.2.3	Pressatura e rasatura	199
A.3.	Caratterizzazione	199
A.3.1	Riconcia.....	200
A.3.2	Tintura	201
A.3.3	Ingrasso	201
A.3.4	Top finale	202
A.4.	Asciugatura.....	203
A.5.	Rifinitura.....	203
B.	Descrizione impianto di depurazione Aquarno	204
B.1.	Linea Acque	206
B.1.1	Linea Acque Civili	207
B.1.2	Linea Acque Industriali.....	207
B.2.	Linea fanghi	214
B.2.1	Fanghi ossidazione biologica primaria industriale.....	215
B.2.2	Fanghi ossidazione biologica secondaria industriale	216
B.2.3	Fanghi terziari industriali	216
B.2.4	Fanghi biologici civili.....	216
B.3.	Caratterizzazione fanghi dell'impianto	217
B.4.	Analisi dati storici qualitativi	219
B.4.1	Portata del fango.....	219
B.4.2	Solidi sospesi totali (TSS) e volatili (VSS)	220
B.4.3	pH	221
B.4.4	sCOD, $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$	222
B.4.5	S^{2-}	224
C.	Descrizione impianto di depurazione Cuoidepur	226
C.1.	Linea acque	226
C.1.1	Pretrattamenti e trattamenti primari.....	228
C.1.2	Trattamenti biologici: denitrificazione e nitrificazione-ossidazione	229
C.1.3	Trattamento terziario	231
C.2.	Linea fanghi	232
C.2.1	Fase di ispessimento	232
C.2.2	Fase di condizionamento e disidratazione.....	232
C.2.3	Fase di Essiccamento termico	233
C.3.	Caratterizzazione del fango prodotto	233

D.	Creazione di inoculi mesofili e termofili acclimatati	236
D.1.	Introduzione	236
D.2.	Preparazione di un inoculo MESOFILO adattato ai fanghi di sedimentazione primaria	237
D.3.	Preparazione di un inoculo TERMOFILO adattato ai fanghi Cuiodepur ed Aquarno	240
D.3.1	Allestimento bioreattore TERMOFILO con fanghi Cuiodepur	240
D.3.2	Allestimento bioreattore TERMOFILO con fanghi Aquarno	242
D.4.	Conclusioni	244
E.	Impianto di produzione degli idrolizzati proteici	245
E.1.	Gli idrolizzati proteici	245
E.2.	L'impianto	246
E.3.	I prodotti dell'impianto	248
F.	Procedure pratiche	249
F.1.	Preparazione di una digestione anaerobica su piccola scala in barattolo di vetro bormioli.....	249
F.2.	Pretrattamenti del fango Primario.....	250
F.2.1	Pretrattamenti di idrolisi acida e basica	250
F.2.2	Pretrattamento di perossidazione (Fenton)	251
F.2.3	Pretrattamento di ozonolisi	251
F.2.4	Pretrattamento NTP	252
F.2.5	Pretrattamento enzimatico	252
F.3.	Ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica	253
F.3.1	Idrolisi basica con NaOH a 100°C.....	253
F.3.2	Idrolisi basica con NaOH a 37°C.....	253
F.3.3	Idrolisi basica con NaOH a 58°C.....	253
F.3.4	Idrolisi basica con NaOH a 20°C.....	254
F.4.	Reagenti utilizzati	254
G.	Materiali e metodi	255
G.1.	Determinazione del pH	255
G.2.	Determinazione del COD totale e solubile	255
G.2.1	Analisi COD totale	257
G.2.2	Analisi COD solubile	258
G.3.	Analisi del BOD	258
G.4.	Analisi dei solidi nei fanghi	260
G.4.1	Analisi dei solidi totali	260
G.4.2	Analisi dei solidi volatili.....	261
G.4.3	Analisi dei solidi sospesi totali	261
G.4.4	Analisi dei solidi sospesi volatili	262
G.5.	Analisi del contenuto di azoto	262
G.5.1	Analisi dell'azoto totale (metodo Kjeldhal).....	263
G.5.2	Analisi dell'azoto ammoniacale	264
G.5.3	Analisi dell'azoto organico.....	264
G.6.	Analisi del contenuto di solfuri	265
G.6.1	Analisi del contenuto di solfuri nelle matrici fangose	265
G.6.2	Analisi del contenuti di solfuri nel biogas	265
G.7.	Analisi del contenuto di polifenoli (Folin-Ciocalteu).....	266
G.8.	Analisi della fitotossicità dei digestati.....	266

G.9.	Analisi del contenuto di acidi grassi volatili (VFA)	266
G.10.	Analisi del contenuto di metalli	269
G.11.	Gas cromatografia TCD (GC-TCD)	269
Bibliografia.....		272

1. Introduzione e scopo della tesi

Nel presente progetto di tesi viene proposto lo studio della digestione anaerobica di fanghi industriali di origine conciaria, substrato fino ad oggi inesplorato per questo genere di processo. Il problema si pone data la presenza sul territorio Toscano di un importante polo conciario di livello nazionale, situato nella zona del Valdarno inferiore. Il Distretto ha infatti un'elevata produttività di reflui industriali e di fanghi ad essi collegati, che apportano un grosso impatto ambientale sul territorio circostante. È necessario quindi andare ad affrontare le problematiche riguardanti il destino di questi rifiuti, sia dal punto di vista economico che ambientale, cercando di valorizzarli al fine di creare un processo maggiormente sostenibile.

Nei paragrafi seguenti viene quindi mostrata la situazione attuale riguardante il Comprensorio del Cuoio e i problemi connessi all'esistenza di una zona industriale di così alta produttività. Tra questi problemi rivestono una maggiore rilevanza la necessità di impianti di depurazione ad elevate capacità di trattamento e la conseguente formazione di grandi volumi di fango. Infine viene posta l'attenzione sul destino finale di questi fanghi e il loro possibile utilizzo, ancora in via del tutto sperimentale, come biomassa per un processo di digestione anaerobica.

1.1. La situazione del Distretto Conciario Toscano

Il Distretto conciario di Santa Croce sull'Arno racchiude un'area situata in Toscana Centrale, comprendente i comuni di Bientina, Castelfranco di Sotto, Montopoli Valdarno, Santa Croce sull'Arno, Santa Maria a Monte e San Miniato nella Provincia di Pisa e Fucecchio nella Provincia di Firenze. L'area di interesse si estende per 330,44 Km² e conta 93600 abitanti.

Il comprensorio del cuoio è situato nella piana del Valdarno inferiore. Il centro vitale di quest'area può essere identificato nel territorio di Santa Croce sull'Arno, che raggruppa il maggior numero di aziende operanti nel settore, suddivise tra concerie e aziende conto terzi. In questo distretto il settore conciario impiega circa 10.000 addetti, occupati in 400 concerie, integrate da un indotto di circa 500 aziende conto terzi. Il distretto ha un fatturato annuo di circa 2 miliardi di euro e detiene una posizione di assoluta eccellenza nella produzione del

cuoio da suola (53 milioni di kg/annui), con circa il 95% della produzione nazionale, e una posizione assolutamente rilevante nella produzione di pellame (65 milioni di m³), rappresentando il 35% della produzione nazionale di pelli per calzatura, pelletteria e abbigliamento.

È quindi una delle più importanti realtà produttive in Italia per quanto riguarda il settore conciario, dato che si colloca al primo posto in termini di numero di imprese e al secondo per quanto riguarda il valore di produzione, dietro al polo di Arzignano. Questa enorme produttività porta di conseguenza alla produzione di ingenti quantità di scarti solidi (600-700 g/kg di pelle grezza, costituiti da sali, conservanti, peli, carnicci, rasature, grassi e sostanze proteiche) e di reflui liquidi, contenenti sostanze organiche e tutti i coadiuvanti chimici utilizzati durante il processo di concia.

In generale la produzione del cuoio consta di 4 fasi principali a loro volta suddivise nelle relative operazioni fondamentali:

- Lavori di riviera: comprende lavaggio, rinverdimento, calcinaio, depilazione, scarnatura e spaccatura, decalcinazione e depilazione, sgrassaggio;
- Concia: pikel, concia vera e propria, pressatura e rasatura;
- Caratterizzazione: riconcia, tintura, ingrasso;
- Rifinizione: aggiunta di prodotti per migliorare la qualità della pelle

Le fasi di riviera, concia e caratterizzazione sono svolte in botte con acqua ed opportuni agenti chimici, per questo tali fasi sono dette “a umido”. Da queste fasi derivano grandi quantità di acque reflue industriali, che andranno a subire il processo di depurazione che porterà alla formazione dei fanghi. In questi fanghi si possono quindi trovare tutti gli additivi che sono utilizzati nelle varie fasi di concia. La rifinizione, invece, è l’ultima fase di nobilitazione della pelle e viene eseguita con minori quantitativi di acqua e prodotti, che vengono distribuiti sulla superficie della pelle con tecniche differenti che non coinvolgono il bottale. Per questi motivi la rifinizione costituisce il reparto “secco” della conceria, anche se comunque porta alla produzione di reflui, in minori quantità rispetto alla precedente fase, con elevati contenuti di prodotti chimici di rifinizione. Per una più approfondita analisi del processo di concia si può fare riferimento all’Allegato A.

Si deve sottolineare come nel tempo vi sia stata un'evoluzione del processo conciario nella zona: inizialmente le aziende si occupavano del processo conciario dalla fase iniziale, ovvero dal ricevimento delle pelli fresche, fino alla produzione del prodotto finito, destinato alla vendita sul mercato. Ora la situazione è cambiata, a causa di fattori economici (costi per la gestione del processo e per lo smaltimento degli scarti) e ambientali (normative sempre più severe hanno complicato il controllo delle varie fasi di processo), e sempre più aziende si sono dedicate principalmente alla fase di rifinizione: queste acquistano le pelli già conciate e provvedono al rinverdimento e alla riconcia, per poi passare alla fase di caratterizzazione del prodotto, durante la quale questo viene trattato, con vari prodotti come grassi e tinte, al fine di ottenere le qualità chimico-fisiche richieste dall'articolo finale.

Di conseguenza sono rimaste poche le aziende della zona nelle quale viene effettuato il processo conciario nella sua interezza, mentre tutte si occupano della fase di caratterizzazione e rifinizione. Questo viene manifestato anche dal dato sulla provenienza delle materie prime, pelli grezze e semilavorate. Infatti il 15% deriva da macelli nazionali e il 10% da macelli di altri paesi, mentre ben il 75% dall'Europa Orientale, che è la fonte primaria per l'arrivo delle pelli già conciate.

Questo fenomeno porta quindi ad avere dei reflui che si sono andati a diversificare nel tempo rispetto alla situazione iniziale di sviluppo della conceria. Si deve infatti considerare che anche se la fase di caratterizzazione e rifinizione porta alla produzione di minori quantitativi di refluo, l'insieme di tutte le aziende del distretto fa sì che la produzione sia decisamente elevata. Tuttavia non si deve pensare di poter ignorare la quantità di refluo derivante dalla fase di concia, perché, sebbene sia rimaste poche le aziende che continuano a portare avanti l'intero processo, i volumi utilizzati in ogni bottale sono particolarmente elevati.

Si arriva quindi ad ottenere un refluo dalle caratteristiche decisamente complicate, dato che provengono da tutte le operazioni di botte e dalle operazioni di lavaggio delle macchine. Conterranno perciò tutta una serie di sostanze di svariata natura, organiche ed inorganiche, biodegradabili e non. Si avranno perciò coloranti, tensioattivi (saponi), residui di pelle, metalli pesanti (in particolare cromo), acidi, calce, solfuri, e molti altri ancora. Un altro problema dei reflui conciari riguarda la loro variabilità con i giorni di lavorazione, date le

differenti condizioni di lavoro delle varie fasi del processo conciario (fortemente acido nel pickel, fortemente basico nel calcinaio ecc...), ecco perché risulta così difficile e costosa la depurazione delle acque di scarico conciarie.

1.2. Depurazione industriale dei reflui conciari del Distretto

Un processo di forte industrializzazione, come quello avvenuto nel Comprensorio del Cuoio, ha comportato, in analogia a qualsiasi processo di questo genere, un forte impatto ambientale, dovuto principalmente alle problematiche connesse alla produzione dei reflui sopra descritti. Per far fronte alla domanda di disinquinamento delle acque e per superare quelle problematiche tipiche delle zone ad alta densità industriale, sono stati realizzati a partire dalla fine degli anni '70, dei centri per la depurazione delle acque, dotati di strutture tra le più complesse ed efficienti d'Italia.

Mentre la politica ambientale in quegli anni tendeva ad esasperare i trattamenti a piè di fabbrica, la realizzazione di strutture centralizzate di depurazione, quali impianti al servizio di aree industriali o piattaforme per scarichi di difficile trattabilità, era stata fortemente voluta sin dall'inizio per i molti vantaggi che tale soluzione comportava: maggiore continuità ed affidabilità di esercizio, possibilità di impiegare tecnologie di tipo avanzato, insostenibili in proprio dai singoli insediamenti, sensibile riduzione dei costi unitari di trattamento, migliore trattabilità dello scarico complessivo, maggiori garanzie di controllo e minor impatto ambientale globale.

Nel distretto sono stati installati quindi due principali impianti di depurazione: Aquarno S.p.a. e Cuoidepur S.p.a., che trattano i reflui provenienti dalle imprese circostanti.

- Il Consorzio Aquarno, collocato a Santa Croce sull'Arno, è stato fondato nel 1983 con lo scopo di risolvere il problema delle acque reflue all'interno del Distretto conciario toscano ed ora ha raggiunto una capacità di trattamento che si aggira attorno ai 2 milioni di abitanti equivalenti e 20.000 m³/giorni di acque reflue miste urbane e industriali, in arrivo da Santa Croce sull'Arno, Fucecchio e Castelfranco di Sotto, tre delle quattro principali cittadine del polo conciario. L'elevata capacità di trattamento lo rende uno dei più grandi impianti di depurazione esistenti in Europa (Allegato B).

Le portate medie giornaliere in tempo asciutto sulla base delle quali è stato dimensionato l'impianto sono $24.650 \text{ m}^3/\text{g}$ per i liquami industriali e $5.350 \text{ m}^3/\text{g}$ per quelli civili. Delle due è evidente come le prime siano più rilevanti in termini di ingombri, consumi e produzione di sottoprodotti (fanghi di depurazione). Per quanto riguarda la produzione di fanghi, l'impianto genera 32.479 tonn/anno di fango secco, derivante dalle fase di ossidazione biologica e dal trattamento terziario. Data la grandezza dell'impianto, ovviamente anche i volumi di fango che si vanno a produrre sono notevoli e questo porta ad avere ingenti costi da parte del Consorzio per il loro smaltimento.

- L'impianto Cuoiodepur, invece, è stato costruito a partire dal 1980 e ampliato nel corso degli anni, raggiungendo una capacità depurativa (di progetto) pari a circa 900.000 abitanti equivalenti. L'impianto è arrivato a trattare fino a circa $1.600.000 \text{ m}^3/\text{anno}$ di reflui industriali provenienti da circa 110 aziende e $1.400.000 \text{ m}^3/\text{anno}$ di acque reflue civili. Dal servizio di depurazione effettuato si ottiene una relativamente elevata produzione specifica di fango, circa $50\div 60 \text{ kg}$ per metro cubo d'acqua industriale, dovuta alla particolare tipologia delle aziende utenti. Per la descrizione più dettagliata dell'impianto si può fare riferimento all'Allegato C.

Delle due linee presenti nei due impianti, quelle che sono state considerate oggetto di studio sono le linee riguardanti i reflui industriali, tralasciando i reflui civili e i fanghi che ne derivano, data la loro minore portata all'interno del processo. Invece risulta interessante e innovativo andare a studiare le peculiarità e le criticità riguardanti i reflui-fanghi industriali, dato che sono stati storicamente messi in secondo piano nello studio dell'impatto ambientale dei reflui di depurazione e delle possibili soluzioni apportabili per rendere l'intero processo più sostenibile.

Invece la situazione particolare del Distretto conciario costringe a porre l'attenzione alle questioni riguardanti le elevate quantità di reflui industriali in ingresso agli impianti di depurazione. Infatti, di conseguenza, l'elevata produzione giornaliera di fanghi ha posto in evidenza le specifiche problematiche per la realizzazione di un idoneo smaltimento, al fine di garantire al tempo stesso elevati standard di igienicità, di sostenibilità economica e di impatto ambientale.

I due impianti in realtà trattano reflui industriali di origine diversa: l'impianto Aquarno riceve gli scarti dalle concerie che adottano principalmente la concia al cromo, o meglio, come già detto, che acquistano pelli già conciate al cromo. Di conseguenza il refluo sarà caratterizzato da un'elevata concentrazione di Cr^{3+} tra i vari metalli presenti, oltre ai classici inquinanti derivanti da tutte le altre fasi di caratterizzazione delle pelli, come concianti minerali, coloranti, grassi derivatizzati con gruppi solfonici, correttori di pH come acido formico.

L'impianto Cuoiodepur invece serve le aziende conciarie che operano la cosiddetta concia "al vegetale" o concia organica, risultando invece una minoranza (20% ca.) quelle che attuano lavorazioni di concia al cromo. Il processo di concia del pellame al vegetale, al contrario della concia con prodotti minerali, tipo sali di cromo, alluminio, etc., utilizza sostanze organiche di sintesi o naturali di origine vegetale, generalmente denominate "tannini" (composti polifenolici idrolizzabili e/o condensati), estratti dalla corteccia di diverse specie arboree (castagno, mimosa, *quebracho* rosso, ecc.) o sintetizzati per via chimica ("tannini sintetici").

I fanghi industriali che vengono prodotti da questi impianti quindi assumono delle caratteristiche decisamente diverse tra di loro, assimilabili ovviamente alle caratteristiche dei reflui di partenza: il fango prodotto dall'impianto Aquarno avrà elevati contenuti di cromo e veramente in minima parte agenti concianti naturali, mentre il fango prodotto dall'impianto Cuoiodepur sarà costituito da un'ingente quantità di tannini, naturali o sintetici.

1.3. Destino dei fanghi di depurazione industriale prodotti nel Distretto

Essendo considerati rifiuti, il destino della maggior parte dei fanghi prodotti dalla depurazione industriale è la discarica, ma negli ultimi anni alcune cose sembra stiano cambiando: sono prodotti sempre maggiori quantitativi di fanghi a causa del potenziamento degli impianti di depurazione, inoltre le normative più restrittive sullo smaltimento in discarica costringono a considerare con sempre maggiore attenzione le possibilità di riutilizzo dei fanghi, oltre ad incentivare lo sviluppo e l'impiego di nuove tecnologie di depurazione che consentano di ridurre la produzione.

Le normative che controllano lo smaltimento dei fanghi vanno incontro alla tutela dell'ambiente e della salute da possibili contaminazioni chimico-biologiche di terreni, bacini idrici e acque sotterranee. Inoltre i costi di smaltimento dei fanghi possono arrivare a coprire anche la metà delle spese di un impianto di depurazione di acque reflue, e tali tariffe possono anche aumentare nel tempo, in previsione di una sempre minore disponibilità delle discariche e anche di un aumento dei costi dei carburanti per il trasporto di questi nei siti di stoccaggio.

Si pone quindi il problema di trovare una soluzione adatta a valorizzare il rifiuto industriale, in modo da abbattere i costi che questo comporta e ad abbassare l'impatto ambientale su cui già il processo di depurazione contribuisce notevolmente.

Riferendosi a processi di valorizzazione già esistenti e che usano come substrati una matrice simile al fango di depurazione industriale, ovvero un fango civile, si può pensare alla digestione anaerobica come tecnica da utilizzare per il trattamento di suddetti fanghi.

La digestione anaerobica, ovvero una degradazione di tipo biologico della materia organica costituente il fango, condotta da batteri la cui attività è svolta in condizioni di anaerobiosi, può essere una via di gestione e trattamento dei fanghi molto economica oltre che vantaggiosa: il volume dei fanghi può essere ridotto anche della metà, agevolandone il trasporto e diminuendo di conseguenza la quantità di spazio sottoposta all'eventuale smaltimento finale in discarica; in più, durante la digestione viene prodotta energia sotto forma di biogas, una miscela gassosa il cui prodotto di principale interesse è il metano.

Ad oggi esistono realtà in cui fanghi di depurazione sono trattati tramite un processo digestivo, ma questi riguardano solo fanghi di depurazione civile, mentre non si trovano impianti di digestione dove il substrato di partenza sia un fango di depurazione derivante da un refluo industriale, a causa di tutte le problematiche connesse a questa tipologia di fango, come un'elevata concentrazione di metalli e la presenza di residui e composti chimici utilizzati durante il processo di concia.

La Figura 1.1 mostra i risultati di un censimento CRPA risalente al 2010, nel quale risulta evidente come in Italia siano presenti diversi impianti di digestione anaerobica, che sono incentrati prevalentemente sull'utilizzo di reflui zootecnici come substrato primario, ma

anche che è esistente qualche impianto a base di fanghi di depurazione, esclusivamente di origine civile.

Regione	Effluenti zootecnici + sottoprodotti agroindustriali + colture energetiche	FORSU + fanghi di depurazione	Reflui dell'agro- industria	Fanghi di depurazione civile ⁽¹⁾	Biogas da discarica rifiuti urbani ⁽²⁾	Totale
Abruzzo	1	-	1	-	4	6
Basilicata	3	-	1	-	-	4
Calabria	3	-	-	-	5	8
Campania	2	-	3	5	18	28
Emilia-Romagna	36	1	7	21	21	86
Friuli Venezia Giulia	4	-	-	3	7	14
Lazio	4	-	1	5	11	21
Liguria	-	-	-	5	11	16
Lombardia	102	3	4	12	29	150
Marche	2	-	-	7	11	20
Molise	-	-	-	-	2	2
Piemonte	35	1	1	21	28	86
Puglia	1	-	1	11	19	32
Sardegna	7	1	-	-	4	12
Sicilia	-	-	2	-	12	14
Toscana	3	1	1	10	19	34
Trentino-Alto Adige	33	2	-	8	2	45
Umbria	3	-	-	2	3	8
Valle d'Aosta	1	-	-	-	-	1
Veneto	33	5	10	11	26	85
Totale	273	14	32	121	232	672

Figura 1.1. Ripartizione degli impianti di biogas per settore in Italia, censimento CRPA 2010

1.4. Scopo delle tesi

L'idea innovativa su cui si basa questo lavoro di tesi è quella di applicare la digestione anaerobica ai fanghi di depurazione dei reflui industriali di origine conciaria, in modo da cercare di valorizzare questo rifiuto prima del suo conferimento in discarica, tecnica di smaltimento altamente costosa e dal fortissimo impatto ambientale.

L'obiettivo del lavoro svolto in questa tesi è quindi quello di esplorare la fattibilità del processo di digestione anaerobica nella sua interezza, valutando la capacità di digeribilità di questa tipologia di fango, quello industriale, e osservando i risultati ottenibili in termini di biogas e di qualità del fango residuo, ovvero il biodigestato.

Lo studio sperimentale condotto nel presente lavoro si è concentrato sulla valutazione della risposta alla digestione anaerobica di due diverse matrici di fango industriale, prelevate dai due impianti del comprensorio del Cuoio Toscano precedentemente descritti:

- Un fango prelevato a valle dalla sedimentazione primaria, ovvero prima del processo di trattamento biologico a fanghi attivi, prelevato presso l'impianto di depurazione Cuoiodepur;
- Un fango prelevato dopo la sedimentazione secondaria successiva alla fase ossidativa biologica, prelevato presso l'impianto di depurazione Aquarno.

Lo studio sperimentale condotto è stato progettato in modo da fare luce su tutta una serie di quesiti ad oggi inesplorati:

- Osservare quali sono le caratteristiche migliori del substrato di partenza per la digestione anaerobica, analizzando i parametri che conferiscono determinate proprietà al fango.
- Se esistono dei limiti al raggiungimento di un efficiente completamento della digestione anaerobica in tempi compatibilmente accettabili con le esigenze dell'impianto, dato che i volumi di fango prodotti giornalmente dai depuratori del Distretto sono decisamente elevati, a causa dell'enorme quantità di reflui derivanti dalle aziende conciarie. Di conseguenza è necessario che un ipotetico processo digestivo sia veloce ed efficace soprattutto nelle prime fasi, in modo così da poter utilizzare portate di fango abbastanza alte e gestire tutto l'effluente dell'impianto di depurazione.

I limiti sono principalmente dovuti al fatto che, per quanto riguarda i fanghi di supero dell'ossidazione biologica, questi sono composti da cellule microbiche contenute all'interno di una matrice fioccosa polimerica extracellulare. Le pareti cellulari stesse costituiscono una barriera fisica che impedisce alla materia organica intracellulare di essere facilmente solubilizzata e biodegradata attraverso la digestione. La rottura o la distruzione della parete cellulare e delle sostanze extracellulari e, se possibile, anche la loro solubilizzazione rappresenta uno stadio importante per incrementare l'efficienza della digestione.

Discorso analogo può essere affrontato per quanto riguarda il fango di prima sedimentazione, dove però si tratta di andare a considerare la solubilizzazione di macromolecole, come grassi e proteine, già libere nella matrice, data l'assenza di cellule

microbiche dovute al passaggio nel sistema a fanghi attivi, ma refrattarie alla digestione da parte dei microrganismi anaerobi.

Uno degli scopi del presente progetto di tesi è stato quindi quello di studiare varie tecniche di pretrattamento dei fanghi, valutandone gli effetti sulla solubilizzazione della materia organica contenuta e conseguentemente sulla correlazione che può esservi nello sviluppo di biogas in seguito ad un successivo processo di digestione anaerobica, andando anche a considerare quale possa essere la migliore soluzione, compatibilmente ad un eventuale futuro sviluppo di un processo di trattamento su scala maggiore.

Gli effetti di ciascuna tipologia di pre-trattamento indagata sono stati verificati, oltre che con analisi direttamente sulla matrice fangosa, valutando anche quali siano le conseguenze dei pretrattamenti sullo sviluppo di digestioni anaerobiche, monitorandone principalmente lo sviluppo del biogas.

Il presente lavoro sperimentale di tesi quindi, ha l'obiettivo di fornire le informazioni di base sulla fattibilità allo sviluppo di un metodo che permetta di utilizzare fanghi di depurazione di reflui industriali come substrato nutritivo per batteri specifici anaerobi, creando le condizioni qualitative ottimali del fango, con una fase di pretrattamento, in modo da poter massimizzare la produzione di un biogas a maggior potere calorifico nei tempi più brevi possibili.

2. Stato dell'arte

Di seguito viene descritto il processo di depurazione delle acque reflue industriali e approfondito il processo di digestione anaerobica, andando a prendere in considerazione tutti gli aspetti tipici e più critici che lo caratterizzano, ma anche i vantaggi e i benefici che questo può apportare, sia in termini economici che di impatto ambientale.

È da sottolineare che lo stato dell'arte riguardante la digestione anaerobica è riferito all'utilizzo di fanghi di origine civile, dato che non vi sono riferimenti sull'utilizzo di fanghi di origine industriale per un tale processo.

Sulla base delle informazioni a disposizione è stato possibile progettare il presente lavoro sperimentale di tesi dove si è indagata la possibilità di condurre un processo di digestione anaerobica sui fanghi industriali, assumendo che alcuni parametri di controllo e le problematiche generali siano le medesime che si presentano nell'utilizzo di un fango civile come substrato di digestione.

2.1. Processo di depurazione delle acque reflue industriali

Il trattamento delle acque reflue, di origine sia urbana che industriale, è un processo che consiste nella rimozione dei contaminanti organici e/o inorganici presenti, tramite una serie di operazioni chimiche, fisiche e biologiche. Infatti le acque reflue non possono essere immesse nell'ambiente tal quali, perché recapiti finali, come il terreno, il mare, i fiumi ed i laghi, non sono in grado di ricevere una quantità di sostanze inquinanti superiore alla propria capacità autodepurativa. Di conseguenza gli inquinanti devono essere rimossi, sottoponendo le acque, con differenti meccanismi a seconda della tecnica utilizzata, a un processo di depurazione adatto, che porti alla formazione di un refluo depurato.

La tecnica principale di depurazione è l'ossidazione biologica, che utilizza una biomassa selezionata in grado di nutrirsi del carico inquinante presente nell'acqua, crescendo a sue spese. In questo modo dall'acqua reflua vengono rimosse le sostanze indesiderate, che vengono concentrate sotto forma di fanghi (definiti "di supero"), dando luogo ad un effluente finale, depurato, di qualità tale da risultare compatibile con la capacità autodepurativa del corpo ricettore prescelto per lo sversamento, senza che questo ne possa

subire danni. Il fango di supero invece viene allontanato dalle vasche di ossidazione biologica per essere opportunamente smaltito.

Per quanto riguarda il trattamento di depurazione specifico di un refluo industriale, questo può essere di tre tipi, ciascuno dei quali comprende diverse tecniche operative:

- Trattamenti fisici: utilizzati per la rimozione di parte delle sostanze organiche sedimentabili contenute nel liquame, tramite decantazione, sedimentazione, filtrazione, ecc.
- Trattamenti biologici: biodegradazione ad opera di microrganismi aerobi, biodegradazione ad opera di microrganismi anaerobi, ecc.
- Trattamenti chimico-fisici: trattamenti speciali per abbattere il contenuto di quelle sostanze che non vengono eliminate durante i primi due trattamenti; consistono di neutralizzazione, clorazione, Fenton, chiari-flocculazione, adsorbimento su carboni attivi, ecc.

Le acque possono subire una o più di queste classi di trattamenti, a seconda dell'entità e della natura del carico inquinante; quando il refluo viene trattato nel complesso da tutto l'insieme di questi tipi di processi si dice di aver attuato il trattamento integrale.

Negli impianti biologici il trattamento delle acque reflue avviene per gradi e si è soliti fare la seguente classificazione (in ordine crescente di trattamento), riportata in Figura 2.1:

- *Trattamenti preliminari*: finalizzati alla rimozione di materiali grossolani, si basano su processi fisici;
- *Trattamenti primari*: finalizzati alla rimozione di materiali in sospensione (solidi sospesi), si basano su processi fisico-meccanici;
- *Trattamenti secondari*: finalizzati alla rimozione di sostanza organica in forma disciolta e colloidale, si basano su processi biologici, e fisici (in alcuni casi anche con l'ausilio di processi chimici);
- *Trattamenti terziari e/o sistemi avanzati*: finalizzati alla rimozione di specifici inquinanti (come per esempio sostanze non biodegradabili) e possono sfruttare processi chimici, fisici e biologici.

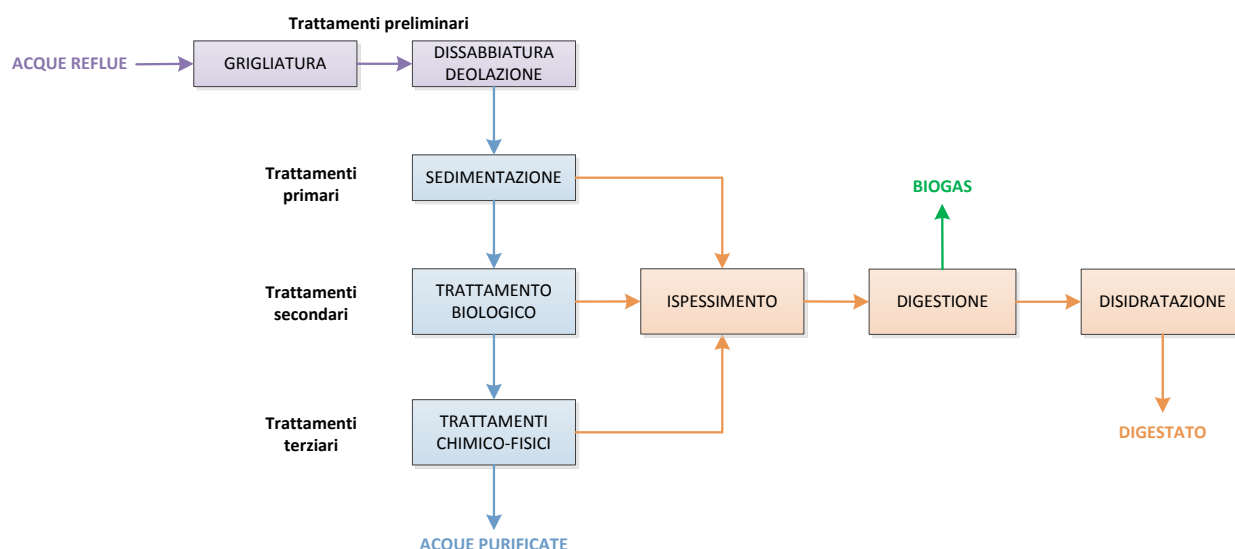


Figura 2.1. Schema generico di un impianto di depurazione: le linee celesti rappresentano il percorso di depurazione delle acque, quelle arancioni la linea fanghi, con i successivi trattamenti.

Il trattamento ossidativo biologico (trattamento secondario) è il più importante dall'intero ciclo di depurazione e consiste nella biodegradazione da parte di microrganismi, di tutte le sostanze organiche presenti nelle acque da depurare, fino a trasformarle in composti molto semplici ed innocui dal punto di vista ambientale.

Questo trattamento non è altro che un'estensione dell'autodepurazione che ha luogo spontaneamente in natura, operata, nel caso dell'impianto di trattamento, in un ambiente in cui si mantengono artificialmente determinate condizioni ottimali allo scopo di concentrare e accelerare il processo di biodegradazione degli inquinanti.

Per l'ossidazione biologica, l'impianto a "fanghi attivi" (Figura 2.2) è il sistema più utilizzato, in virtù della sua alta efficienza (abbattimento del BOD > 90%). I fanghi attivi sono una sospensione in acqua di biomassa attiva, costituita da batteri saprofiti, protozoi, amebe e altri microrganismi, che metabolizza le sostanze organiche presenti formando fiocchi sedimentabili. Il ruolo di questa biomassa nel processo depurativo è quello di utilizzare le sostanze organiche biodegradabili presenti nel refluo demolendole a composti più piccoli e meno pericolosi, che in parte vengono utilizzati dai microrganismi stessi per il proprio nutrimento e la riproduzione. Il trattamento avviene in una vasca di aerazione dove il contatto tra microrganismo, sostanza da digerire e ossigeno viene favorito dall'insufflaggio diretto di aria nel mezzo acquoso, generalmente tramite diffusori ceramici o turbine, posizionati sul fondo della vasca, permettendo quindi il mescolamento durante la risalita in

superficie delle bolle. La quantità di ossigeno da dosare deve essere ben calcolata, poiché un elevato quantitativo potrebbe alterare le caratteristiche del fango, oltre che costituire uno spreco energetico. Indicativamente una concentrazione di 0,5 ppm di O_2 disciolta nel liquido è ritenuta sufficiente a permettere una buona digestione aerobica da parte del fango.

I parametri da tenere in considerazione in questo processo riguardano quindi la concentrazione di ossigeno disciolta nel liquido, il pH, la temperatura, la natura del substrato e l'eventuale presenza di sostanze tossiche per i microrganismi.

Il vantaggio del trattamento a fanghi attivi (Figura 2.2) rispetto alla depurazione naturale è che la flora microbica utilizzata per trattare le acque di scarico, anziché rimanere dispersa nell'effluente trattato, tende ad agglomerarsi formando dei "fiocchi" (materia organica e batteri) che, se posti in condizioni di quiete, tendono a sedimentare e possono essere separati con facilità dai liquami chiarificati che rimangono in superficie (surnatante). Pertanto, la materia organica presente nel refluo viene in parte mineralizzata con formazione dei prodotti gassosi del catabolismo batterico, in parte va a costituire il fango, che è fortemente putrescibile e il quale, prima del suo smaltimento, deve subire una serie di interventi che vanno a costituire la linea fanghi degli impianti di depurazione.

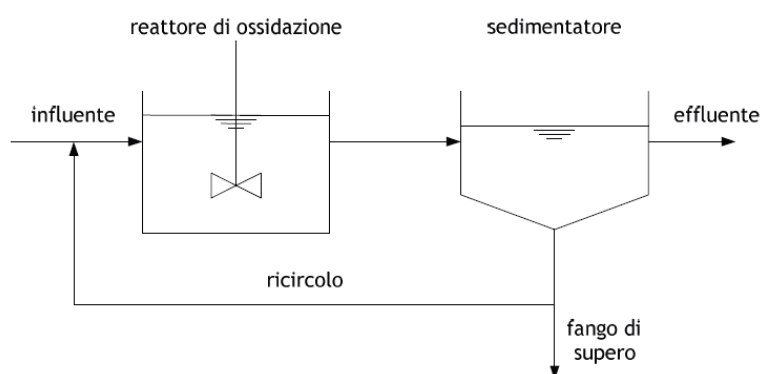


Figura 2.2. Schema di un impianto a fanghi attivi

2.2. Linea fanghi: trattamento e smaltimento

In questa sezione viene approfondito il percorso che subiscono i fanghi civili prodotti nelle varie fasi del processo depurativo.

In sintesi, i fanghi generati da un impianto di depurazione possono essere distinti in:

- *Fanghi primari*: derivano dal processo di sedimentazione primaria; sono costituiti da sostanza organica fresca che si separa dal liquame grezzo senza aver subito

alcun trattamento. Contengono una quantità di solidi pari al 4% (96% di umidità), questi si degradano più rapidamente anaerobicamente rispetto alle altre tipologie di fanghi e producono più biogas;

- *Fanghi secondari (attivi)*: fango derivante dai processi di ossidazione biologica. Sono fanghi fioccosi e hanno una percentuale di solidi più bassa di quella dei fanghi primari, con valore tipico pari a 1% (99% di umidità), ma sono più ricchi di azoto e fosforo;
- *Fanghi chimici*: fango derivante da processi di trattamento terziario.

Alla linea fanghi solitamente arrivano i fanghi combinati, cioè primari e secondari, che vengono omogeneizzati al fine di rendere uniforme la loro composizione prima di inviarli ai trattamenti successivi, che generalmente consistono di:

- Condizionamento: per migliorare la filtrabilità del fango,
- Ispessimento: per concentrare i fanghi e ridurre i volumi a favore dei trattamenti della linea fanghi previsti a valle,
- Digestione: (aerobica o anaerobica) per stabilizzare il contenuto organico putrescibile dei fanghi trasformandolo in sostanze stabili più semplici,
- Disidratazione: per ridurre il contenuto di acqua dei fanghi digeriti,
- Disinfezione: per distruggere gli organismi patogeni presenti.

Il liquido originato dal ciclo di trattamento di riduzione del contenuto di acqua viene reimpresso nella linea acque per essere ulteriormente trattato.

Dopo questo ciclo di trattamento, i fanghi disidratati e digeriti sono pronti per lo smaltimento. I fanghi di depurazione sono considerati a tutti gli effetti dei rifiuti e in quanto tali disciplinati dal D.Lgs. 152/2006, che impone la loro raccolta in luoghi di smaltimento o conferimento finale. L'articolo 127 del suddetto D.Lgs. pone un'ulteriore specificazione: "I fanghi devono essere riutilizzati ogni qualvolta il loro reimpiego risulti appropriato" ^[1], di conseguenza è necessario che questi, quando possibile, siano recuperati e valorizzati in qualche maniera.

I possibili percorsi di smaltimento che i fanghi di depurazione possono subire riguardano:

- Incenerimento finalizzato al recupero energetico,

- Confinamento in discariche controllate di rifiuti speciali (D. Lgs. 36/03 e D.M. 3 agosto 2005), eventualmente dopo inertizzazione, cioè miscelazione con leganti minerali (cementi, argille) e/o organici (resine, chelanti) che intrappolano, impedendone o limitandone il rilascio, gli elementi e le sostanze particolarmente inquinanti contenute nei fanghi,
- Inserimento nella produzione di laterizi, calcestruzzi, asfalti (Processo ECOESPANSO).^[2]

Oppure, poiché generalmente presentano buoni contenuti di sostanza organica ed elementi della fertilità vegetale (N, P, K), riutilizzati:

- Per spandimento sul suolo adibito ad uso agricolo (D. Lgs. 99/92),
- In impianti di compostaggio per il successivo utilizzo in agricoltura (D. Lgs. 75/2010).

Tuttavia il riutilizzo in agricoltura è interdetto nel caso in cui i fanghi contengano elevate quantità di metalli pesanti, che possono accumularsi nel suolo, come sono i fanghi provenienti dai impianti di depurazione di reflui industriali. In Figura 2.3 sono riportati alcuni valori limite imposti per vari parametri affinché il fango di depurazione possa essere destinato ad uso agricolo.

Elemento		Valore limite	
pH	maggiore di	5,5	
Sostanza Secca		-----	
Cadmio	minore di	20	mg/kg secco
Cromo totale	" "	750	" "
Mercurio	" "	10	" "
Nichel	" "	300	" "
Piombo	" "	750	" "
Rame	" "	1000	" "
Zinco	" "	2500	" "
Selenio	" "	5	" "
Salinità	" "	200	meq/100 g
Salmonelle	" "	1000	MPN/g SS
Rapporto C/N	" "	25	
Carbonio organico	maggiore di	20%	sul secco
Fosforo totale	" "	0,4%	sul secco
Azoto totale	" "	1,5%	sul secco
Potassio totale		-----	
Grado di umificazione		-----	
Indice di germinazione	maggiore di	60%	

Figura 2.3. Parametri e valori limite nei fanghi di depurazione destinati all'uso agricolo (D. Lgs. 99/92)

In Italia la destinazione finale dei fanghi provenienti da impianti di depurazione dei reflui civili consiste principalmente nella discarica (55%) e in parte nel riutilizzo in agricoltura

(33%). Per quanto riguarda invece i fanghi industriali, questi sono esclusi dall'utilizzo agricolo e la loro destinazione finale è solo la discarica.

Inoltre è da tenere presente che il trattamento e smaltimento dei fanghi prodotti dalla chiarificazione delle acque reflue contribuisce attualmente fino al 50% dei costi di gestione degli impianti di depurazione. Di conseguenza i possibili metodi di valorizzazione dei fanghi sono decisamente graditi dai gestori degli impianti di depurazione, per rientrare almeno in parte alle spese a cui questi contribuiscono.

2.3. Digestione anaerobica dei fanghi

Il processo di digestione anaerobica è considerato uno dei trattamenti più efficaci per quanto riguarda la valorizzazione dei fanghi attivi derivanti dalla depurazione, dato che, oltre a essere relativamente economico nella sua gestione, può creare dei vantaggi ulteriori alla diminuzione della biomassa da smaltire. Infatti durante il processo si ha lo sviluppo di biogas: una miscela gassosa composta principalmente da metano e anidride carbonica, che può essere efficacemente usata come fonte di energia rinnovabile da vendere o, soprattutto, bruciare in loco per la produzione di energia elettrica, dato il discreto potere calorifico (23000 kJ/Nm^3) che essa contiene grazie alla presenza di CH_4 , in modo così da apportare benefici anche di tipo economico al gestore dell'impianto di trattamento del fango.

La digestione anaerobica è un processo di trasformazione di tipo biochimico che avviene in assenza di ossigeno e consiste nella demolizione, da parte di microorganismi, di sostanze organiche complesse quali proteine, carboidrati e lipidi, contenute nella parte organica del substrato. La degradazione di tali sostanze porta infine alla produzione di un biogas, costituito principalmente da CH_4 (con un contenuto di circa il 50-70%) e CO_2 , che viene raccolto, deumidificato, compresso e immagazzinato, per poi essere utilizzato come combustibile per alimentare caldaie a gas, per la produzione di energia o per motori a combustione. Il gas è spesso utilizzato anche per la cogenerazione, generando energia elettrica e sfruttando il calore per riscaldare gli stessi digestori.

Dato che il gas non viene rilasciato direttamente nell'atmosfera e l'anidride carbonica deriva da fonte organica caratterizzata da un breve ciclo del carbonio, il biogas con la sua combustione non contribuisce all'aumento delle concentrazioni atmosferiche di CO_2 e grazie

a ciò viene considerato una fonte energetica a basso impatto ambientale. Il carbonio rilasciato dalla combustione del biogas non viene infatti tenuto in conto ai fini dell'effetto serra, in quanto si può considerare che venga riassorbito tramite fotosintesi dagli organismi che successivamente andranno a ricostituire la biomassa.

Oltre al biogas, si forma un residuo, detto biodigestato, che, se derivante da fanghi civili, può subire tre diversi destini: impiego in agricoltura come fertilizzante, come filler per l'edilizia oppure inviato al compostaggio.

L'ambiente della digestione anaerobica deve essere rigorosamente privo di ossigeno, sia perché esso inibisce alcune reazioni chiave dell'intero processo, fra le quali la produzione di metano, sia perché in un certo campo di composizione (approssimativamente 1:5-1:15) gas biologico e aria formano una miscela esplosiva.^[3]

La materia prima utilizzata per questo tipo di processo è la biomassa. Questa è rappresentata da un vasto insieme di materiali organici quali scarti agricoli e forestali, reflui di origine zootecnica, rifiuti urbani (in cui la frazione organica raggiunge in media il 40% in peso), alghe e infine fanghi di risulta provenienti dalla depurazione di acque reflue.

Nel caso della stabilizzazione anaerobica di una matrice con formula bruta $C_aH_bO_cN_d$, la relazione stechiometrica complessiva può essere rappresentata dalla relazione:



Con:

- $s = a - nw - m$
- $r = c - ny - 2s$

Come si può vedere dalla relazione riportata si ha parziale distruzione del materiale organico complesso con formazione di metano, biossido di carbonio, acqua ed ammoniaca.

La digestione anaerobica comporta comunque una serie di svantaggi^[4]:

- Parziale decomposizione della frazione organica
- Le reazioni avvengono lentamente
- Uso di grossi volumi
- Possibile inibizione

- Presenza di silossani nel biogas
- L'aumento di concentrazione dei metalli pesanti nei fanghi residui

Nel processo di digestione anaerobica la conversione della matrice organica avviene ad opera di microorganismi che si differenziano sia per il tipo di substrati che per i prodotti del loro metabolismo.

In generale si può dividere l'intero processo in quattro fasi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi, metanogenesi. In Figura 2.4 viene riportato lo schema generale.

1. *Idrolisi*: consiste nella degradazione dei substrati organici complessi particolati o solubili, come le proteine, carboidrati, lipidi e conseguente formazione di composti organici semplici, come acidi grassi, aminoacidi e monosaccaridi in forma solubile.^[4] In particolare i microrganismi idrolizzanti possono degradare il materiale particolato o produrre enzimi extracellulari in grado di scindere le molecole organiche complesse in oligomeri e monomeri, rendendoli così più disponibili per il trasporto all'interno delle cellule dei microrganismi acidogeni fermentanti.^[5] In genere l'idrolisi è lo stadio lento della digestione anaerobica perché le molecole organiche complesse e le cellule microbiche sono recalcitranti ad una diretta idrolisi.^[6] Il processo idrolitico può essere inibito dall'accumulo di aminoacidi e zuccheri a causa dell'interferenza nella produzione ed attività degli enzimi idrolitici.^[5]
2. *Acidogenesi*: consiste nella degradazione, ad opera di batteri fermentativi, dei composti formati durante la fase di idrolisi, monomeri e oligomeri organici, zuccheri, acidi grassi e amminoacidi, portando alla formazione di acidi grassi volatili (VFA), ovvero acidi grassi prevalentemente a catena corta, e, in misura minore, acido acetico, NH_3 (si forma ammonio dalla fermentazione degli aminoacidi), CO_2 , H_2S .^[4] In generale il processo idrolitico non implica la crescita di microrganismi.^[5]
3. *Acetogenesi*: i substrati formati durante la fase di idrolisi e acidificazione (acidi volatili come propionato e butirato, ma anche alcoli) vengono trasformati, ad opera di batteri acetogenici, principalmente in acido acetico (CH_3COOH), acido formico (HCOOH), CO_2 e idrogeno.^[4] Due differenti meccanismi devono essere considerati a seconda che la degradazione avvenga a partire da acidi grassi a catena lunga o a

catena corta. Durante la produzione di acido acetico la presenza di idrogeno molecolare nel mezzo può determinare problemi di inibizione. Se però H_2 viene mantenuto a basse concentrazioni, grazie all'attività dei batteri metanigeni H_2 ossidanti (idrogenotrofi), la degradazione degli acidi grassi a H_2 ad opera dei batteri acetogenici è resa più probabile, nonostante la formazione di H_2 sia energeticamente sfavorita.

4. *Metanogenesi*: è la fase fondamentale per quanto riguarda la formazione di metano. Questo è l'unico composto non reattivo dell'intero processo e può pertanto essere considerato il prodotto finale. La produzione di metano può avvenire essenzialmente attraverso due differenti vie:

- a. Via idrogenotrofa: ad opera di batteri idrogenotrofi, che operano l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno,
- b. Via acetoclastica: prevede la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di CH_4 e CO_2 . La maggior parte della produzione di CH_4 avviene secondo quest'ultimo meccanismo.

Con la loro attività i due ceppi di batteri metanigeni svolgono due importanti funzioni nell'ambito della catena trofica anaerobica: da un lato degradano l'acido acetico e quello formico a CH_4 eliminando gli acidi dal mezzo ed impedendo quindi l'inibizione dei fenomeni di degradazione di substrati organici per eccesso di acidità, e dall'altra mantengono la concentrazione di H_2 a bassi livelli così da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato ed H_2 . Infatti se la via idrogenotrofa è rallentata si osserva un accumulo di H_2 nel mezzo di reazione, che inibisce la produzione del metano, mentre la via acetoclastica può subire fenomeni di inibizione da substrato in presenza di elevate concentrazioni di acido acetico.

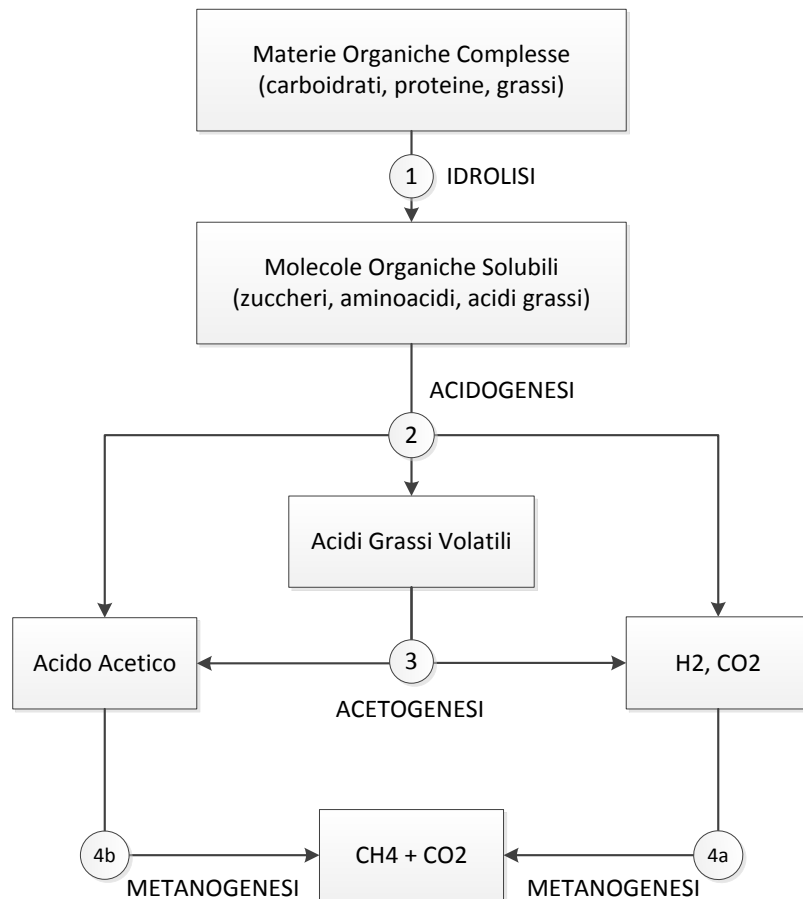
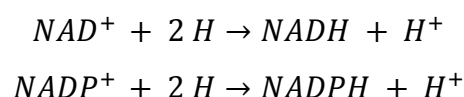


Figura 2.4. Principali vie metaboliche del processo di digestione anaerobica

2.3.1. Biochimica del processo

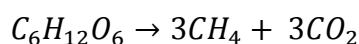
La degradazione di substrati organici ha il duplice fine di ricavare l'energia necessaria per il metabolismo batterico (catabolismo) sotto forma di energia chimica di ossidazione e, in misura molto minore, di sintetizzare nuove cellule (anabolismo). Mentre i microrganismi aerobi utilizzano ossigeno molecolare come accettore finale di elettroni nei processi ossidativi della sostanza organica, i microrganismi anaerobi utilizzano altra sostanza organica. L'ossidazione avviene essenzialmente a causa della perdita di una coppia di atomi di idrogeno da parte della sostanza organica ossidata (deidrogenazione): l'idrogeno viene quindi trasferito alla specie ossidante (accettore di idrogeno). L'ossidazione di composti organici in ambiente anaerobico è catalizzata da enzimi ed avviene grazie all'intervento di coenzimi come NAD^+ (nicotinamide adenina dinucleotide-forma ossidata) ed $NADP^+$ (nicotinamide adenina dinucleotide fosfato forma ossidata) ^[7]:



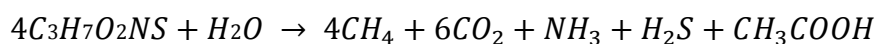
L'accettore finale dell' H_2 non è però il coenzima, che viene riossidato e quindi rigenerato, ma, attraverso altre reazioni di ossido riduzione, l'ossigeno, il carbonio, l'azoto o lo zolfo legati originariamente alla sostanza organica che viene ossidata. E' proprio il passaggio attraverso queste reazioni che fornisce l'energia che viene immagazzinata attraverso una ritrasformazione in energia chimica, sotto forma di ATP (adenosina tri-fosfato).

Le diverse vie di degradazione di proteine, acidi grassi e zuccheri sono di seguito illustrate attraverso diversi esempi.

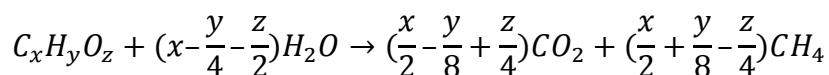
Per uno zucchero come il glucosio si assume la trasformazione dapprima in acido acetico, ad opera di microrganismi acetogenici, e quindi in CH_4 e CO_2 . La reazione globale è:



Nel caso di proteine, come ad esempio la cisteina, si avrà:

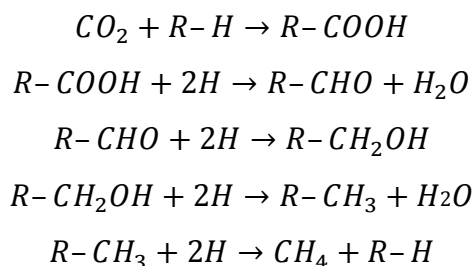


Mentre l'equazione complessiva di degradazione di un acido grasso è data da:

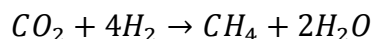


Per quanto concerne invece la formazione del metano si hanno due possibili meccanismi alternativi.

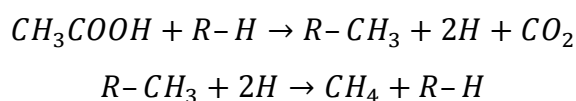
In un caso il CH_4 si forma in seguito alla riduzione del carbonio della CO_2 secondo le seguenti reazioni:



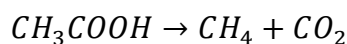
La reazione complessiva è, pertanto:



Nell'altro meccanismo si ha formazione di metano a spese del gruppo metilico presente in substrati organici a basso peso molecolare (acido acetico) attraverso una reazione di transmetilazione:



Globalmente:



La crescita dei microrganismi sull'acetato è lenta dal momento che l'energia disponibile è bassa se confrontata con quella ottenibile da altri substrati di partenza (vedi Tabella 2.1).

Tabella 2.1. Energia disponibile per i batteri metanigeni derivante dall'utilizzo di diversi substrati

Reazione	ΔG , kJ/mol CH_4
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6
$4HCOOH + H_2O \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^- + 3H^+$	-130,4
$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$	-104,9
$4CH_3NH_3^+ + 3H_2O \rightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + 4NH_4^+ + H^+$	-74,8
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-28,0

2.3.2. Chimica-fisica del processo

Il biogas prodotto nel corso del processo di digestione anaerobica consiste di tre componenti principali: il metano, il biossido di carbonio e l'idrogeno molecolare. Il metano è praticamente insolubile e tende ad essere rilasciato dal mezzo liquido, passando alla fase gassosa, mentre il biossido di carbonio raggiunge un equilibrio dinamico tra fase liquida e gassosa, andando così a partecipare alla formazione di acido carbonico nel mezzo liquido, determinando quindi, assieme all'ammonio, la capacità tampone del sistema. L'idrogeno, prodotto in piccole quantità, è generalmente utilizzato dai batteri metanigeni e, pur essendo insolubile, non lascia la fase liquida. ^[7] In generale la velocità di trasferimento di massa dalla fase gassosa a quella liquida è esprimibile attraverso relazioni generali del tipo:

$$\frac{dS}{dt} = K_L a \left(S - \frac{P_p}{H} \right)$$

dS/dt , velocità di trasferimento del gas dal mezzo liquido alla fase gassosa [massa volume⁻¹tempo⁻¹];

S , concentrazione di gas disciolto nel mezzo liquido [massa volume⁻¹];

K_L , coefficiente di trasferimento di massa globale [volume superficie⁻¹tempo⁻¹];

a , superficie specifica della bolla di gas [superficie volume⁻¹];

P_p , pressione parziale del gas [pressione];

H , cost. di Henry [pressione volume massa⁻¹].

Quindi la velocità di trasferimento del gas dalla fase liquida alla fase gassosa dipende, attraverso il coefficiente caratteristico K_L , dalla superficie di scambio "a" e dalla forza

motrice ($S - \frac{P_p}{H}$); in letteratura sono riportati vari modelli per il calcolo del coefficiente di trasferimento dell'ossigeno K_L . Una volta deassorbitosi il metano raggiunge la fase gassosa sovrastante quella liquida per differenza di densità ed in relazione alle dimensioni delle bollicine che si formano.

Bolle sferiche d'aria di diametro compreso tra 3-9 mm risalgono la fase liquida in un tempo inversamente proporzionale al diametro delle bolle:

$$\theta_e \cong \frac{v_b}{d_b}$$

dove v_b è la velocità di risalita della bolla d'aria (mm s^{-1}) e d_b è il suo diametro.

Durante questo periodo di tempo si osserva anche il passaggio delle specie gassose dalla fase aeriforme a quella liquida.

2.4. Parametri di controllo e stabilità del processo

Ci sono vari parametri che influenzano l'ambiente anaerobico e la velocità delle fasi sopra descritte e che quindi devono essere controllati durante il processo di digestione. Tali parametri sono: microrganismi, temperatura, tempo di residenza, pH, umidità, composti inibitorie e natura dei materiali. [8]

2.4.1. Microrganismi

I microrganismi che agiscono nel processo digestivo sono di vario genere e possono essere raggruppati nelle seguenti classi: [9] [10]

- *Batteri idrolitici e fermentativi*: aggrediscono la sostanza organica nelle prime fasi della digestione, generando acidi grassi e alcoli (75%), acetati (20%), CO_2 e H_2 (5%). Appartengono a questo gruppo *Bacillus*, *Anaerovibrio*, *Clostridium*, *Batteroidi* e *Ruminococcus*.
- *Batteri acetogenici*: originano acetati e $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ a partire da acidi grassi e alcoli. Tra questi vi sono *Selonomonas*, *Clostridium*, *Desulphovibrio*, *Ruminococcus*, *Syntrophomonas* e *Syntrophobacter*.
- *Batteri omoacetici*: originano acetati a partire da CO_2 e H_2 . Tra questi: *Eubacterium*, *Acetogenium*, *Clostridium*.
- *Batteri metanigeni acetoclastici*: generano metano a partire da acetati. (*Methanotryx*, *Methanococcus*, *Methanosarcina*).

- *Batteri metanigeni idrogenofori*: generano metano a partire da CO_2 e H_2 . A questo gruppo appartiene *Methanosarcina barkeri*.

La conversione di substrati organici in metano avviene attraverso una catena trofica anaerobica cui partecipano almeno tre gruppi metabolici distinti di microrganismi, che si differenziano sia per substrati che per i prodotti del loro metabolismo.

2.4.2. Temperatura e tempo di residenza

In base alla temperatura del processo e quindi alla classe di microrganismi utilizzata, si possono distinguere tre tipi di processo anaerobico:

- *Psicrofilo*: il range ottimale di temperatura è tra 20-25 °C; è un processo poco impiegato a causa dei lunghi tempi di residenza delle biomasse,
- *Mesofilo*: il range ottimale di temperatura è tra 35-40 °C, con tempi di residenza delle biomasse intorno ai 15-30 giorni,
- *Termofilo*: il range ottimale di temperatura è tra 55-60 °C, con tempi di residenza delle biomasse intorno ai 14-16 giorni.

Quando si passa da un regime di temperatura ad un altro si osserva un vero e proprio cambiamento nella composizione della comunità batterica (Figura 2.5). Infatti gli andamenti di sviluppo delle diverse popolazioni batteriche non sono monotoni ma presentano dei picchi in corrispondenza di ben definiti intervalli di temperatura, differenti per ciascuna specie. ^[7]

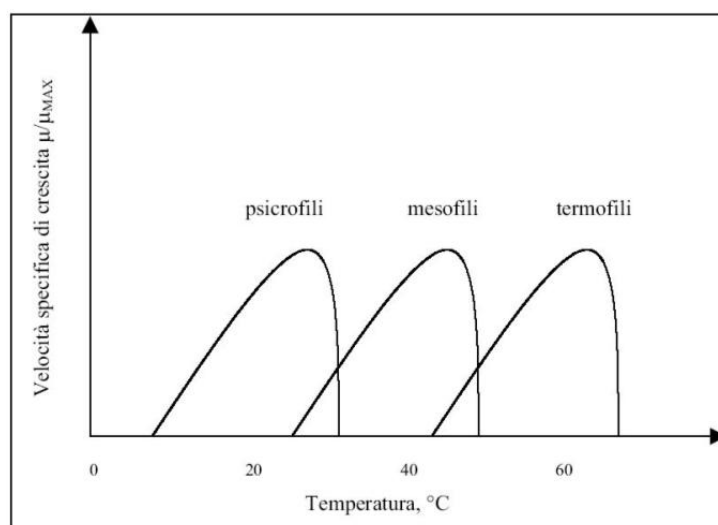


Figura 2.5. Influenza della temperatura sulla cinetica biologica ^[7]

L'aumento di temperatura, e quindi il processo termofilo, comporta alcuni vantaggi, come l'incremento di solubilità dei composti organici, il miglioramento della velocità delle reazioni chimiche e biologiche, e l'incremento della morte di patogeni. Tuttavia temperature più alte aumentano la quantità di NH_3 , che gioca un ruolo importante nell'inibizione dei microorganismi. Di conseguenza il controllo della temperatura in condizioni termofile risulta essere più problematico rispetto alle condizioni mesofile.^[4]

E' importante inoltre mantenere stabile la temperatura del processo perché frequenti variazioni della temperatura possono influenzare l'attività dei batteri, in particolare quelli metanogeni^[4]. Oscillazioni di temperatura all'interno di un certo intervallo, e quindi per una data popolazione, determinano una variazione nelle velocità di reazione; possono quindi anche insorgere problemi se si verificano variazioni di temperatura di 1 °C/giorno e in generale andrebbero evitate variazioni di temperatura superiori a 0,6 °C/giorno^[11].

In generale, il fango da trattare, che proviene da ambienti più freddi, è riscaldato alla temperatura di esercizio per mezzo di scambiatori di calore posti all'esterno del digestore, come quello mostrato in Figura 2.6. La collocazione di scambiatori all'interno del digestore è una scelta progettuale più rara a causa delle evidenti difficoltà nella pulizia periodica e della prevedibile corrosione delle tubazioni e delle camicie in cui fluiscono (senza mescolarsi) il fango da riscaldare e l'acqua calda prodotta dalla caldaia esterna.^[3]



Figura 2.6. Scambiatore di calore per fanghi^[7]

2.4.3. pH

I vari tipi di microorganismi in gioco hanno un diverso range ottimale di pH: i batteri metanogeni infatti hanno un intervallo ottimale tra 6,5-7,2 ^[11] mentre i batteri acetogeni sono meno sensibili alla variazione di pH e possono funzionare in un range tra 4,0-8,5. ^[12]

Il valore di pH all'interno del digestore è regolato dalla produzione dei VFA, di NH_3 e dalla presenza di CO_2 nel mezzo liquido e, in linea generale, il processo di digestione è di solito considerato stabile per pH compresi tra 6,5-7,5. Per valori superiori o inferiori si manifestano infatti fenomeni di inibizione dei batteri metanogeneci con conseguente inibizione della produzione di metano. Infatti nel range ottimale di pH, l'acido acetico (CH_3COOH), che è il principale precursore per la formazione di metano, si trova in forma indissociata, stato chimico che gli permette di passare la membrana dei batteri e quindi essere utilizzabile per i processi di metanogenesi. Per valori alti di pH ($\text{pH} > 7,5$) l'acido acetico è presente per lo più nella sua forma dissociata (CH_3COO^-) e quindi la concentrazione della forma indissociata non è tale da garantire un gradiente di concentrazione che permetta il passaggio attraverso la membrana batterica. Invece a pH bassi ($\text{pH} < 6,5$) si ha un'elevata concentrazione dell'acido in forma indissociata e ciò comporta un accumulo di quest'ultimo all'interno della cellula superiore alla capacità di metabolizzazione con conseguente inibizione.

Ad alti valori di pH si possono avere problemi anche da parte dell'ammoniaca: infatti a tali condizioni l'equilibrio tra NH_3 - NH_4^+ è spostato verso la prima specie che, se presente in quantità superiori a 1500 mg/L, ha effetti inibenti verso le specie microbiche o addirittura tossici se in quantità superiori a 3000 mg/L.

2.4.4. Umidità

In base alla percentuale di umidità del sistema si possono distinguere tre tipologie di processo anaerobico:

- *Wet*: la sostanza secca presente nella biomassa è minore del 10%; il reattore più impiegato è quello CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) in cui la biomassa è triturata e addizionata d'acqua. Offre vantaggi per quanto riguarda la co-digestione di rifiuti liquidi, da diluizione di picchi di substrato e di eventuale sostanze tossiche oltre a costi ridotti per quanto riguarda il sistema di pompaggio e di miscelazione. Di

contro si ha abrasione dei sistemi impiantistici in presenza di sabbie e inerti, una elevata produzione di acque di processo ed elevati costi di investimento a causa delle dimensioni dell'impianto e per le apparecchiature necessarie al pretrattamento. È il processo tipico per i fanghi attivi di depurazione civile.

- *Semi-dry*: sostanza secca presente in valori tra 12-18%; il reattore più comune è quello CSTR. I vantaggi sono quelli del sistema wet oltre a volumi dei reattori inferiori. Presenta gli stessi svantaggi del sistema wet oltre ad inconvenienti dovuti all'accumulo di sabbie e inerti sul fondo del reattore.
- *Dry*: sostanza secca superiore al 20%; si impiega un reattore con flusso a pistone. I vantaggi sono la mancanza di sistemi di agitazione, resistenza all'abrasione da inerti, ridotto impiego e produzione di acque oltre a volumi ridotti dei reattori. Come svantaggi presentano l'impossibilità di trattare matrici a basso contenuto di solidi, una bassa possibilità di diluire le sostanze inibitorie oltre a costi di impianto elevati.

2.4.5. Composizione del biogas

La composizione del biogas è un parametro importante per valutare la stabilità del processo di digestione, in quanto in condizioni stabili la produzione e composizione del biogas (in particolare CH_4 e CO_2) risultano costanti, mentre una diminuzione nella produzione complessiva di biogas e un aumento nella percentuale di CO_2 possono essere indici di inibizione a danno dei batteri metanigeni. Inoltre in presenza di eccessivi carichi di substrato la percentuale di CO_2 tende a crescere a discapito del metano e in stretta relazione con le varie concentrazioni degli acidi grassi volatili nel mezzo.

Si possono verificare tre situazioni:

- *Processo stabile*: si ha una bassa concentrazione di VFA e una elevata produzione di biogas in cui la CO_2 si stabilizza su valori tra 25-33%; ciò indica una buona capacità di trasferimento dai batteri acidificanti a quelli metanigeni;
- *Squilibri a livello della flora microbica*: la concentrazione dei VFA cresce nel tempo e incrementa anche la percentuale di CO_2 nel biogas (superiore a 2/3 del biogas prodotto); ciò indica che i batteri acidificanti stanno prendendo il sopravvento su quelli metanigeni;

- *Presenza di sostanze inibenti o elementi tossici*: si ha un aumento crescente della concentrazione dei VFA a scapito di una produzione di biogas decrescente.

2.4.6. Acidi grassi volatili (VFA)

In generale, i batteri idrolitici ed acidificanti producono, nel corso del processo di digestione anaerobica, acidi grassi contenuti da 2 a 5 atomi di carbonio:

- Acido acetico, CH_3COOH
- Acido propionico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- Acido n- e isobutirrico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- Acido n- e isovalerico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

Il livello di concentrazione degli acidi volatili, generalmente espresso in termini di acido acetico o di COD, dipende dal tipo di substrato trattato, e varia da circa 200 fino a 4000 mg Ac/L. Di norma non è la concentrazione assoluta ad essere assunta come parametro di stabilità ma piuttosto la variazione di concentrazione: variazioni repentine con incremento della concentrazione indicano che il processo sta scivolando verso processi acidogenici piuttosto che metanigenici.^[7]

Il propionato è un intermedio quantitativamente importante nei digestori anaerobici, in genere secondo solo all'acido acetico. Sebbene la concentrazione di propionato sia di solito abbastanza bassa, il suo turnover è piuttosto elevato (circa 1 ora): l'inibizione del meccanismo di degradazione del propionato, pertanto, può portare ad un repentino aumento della sua concentrazione che può risultare tossica. Il limite di tossicità per il propionato sembra attestarsi intorno a 3 g/l. La degradazione del propionato è influenzata anche dall'idrogeno che, a sua volta, può inibire la degradazione microbica dell'etanolo e, reversibilmente, la crescita di molti batteri anaerobici.

In generale si potrà osservare che un incremento degli acidi volatili è conseguente all'aumentato carico di substrato da trattare che determina l'accelerazione dei fenomeni idrolitici ed acidogenici con conseguente sbilanciamento della catena trofica e variazione del sistema verso condizioni di basso pH a seguito dell'esaurimento della capacità tamponante del mezzo. Il valore di concentrazione degli acidi grassi volatili non va disgiunto dal dato della produzione del biogas e dalla sua composizione, oltre che dai dati relativi a pH ed alcalinità.

Dal momento che, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare mentre l'alcalinità tende a diminuire, un utile parametro da considerare è il rapporto tra queste due grandezze. Gli acidi grassi, al numeratore, sono espressi in termini di acido acetico, mentre l'alcalinità viene espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio. Valori del rapporto intorno a 0,3 indicano una operatività stabile del digestore, mentre valori superiori possono indicare l'insorgere di problemi di stabilità.

Una diminuzione nella produzione complessiva di biogas ed un aumento nella percentuale di CO₂ possono indicare fenomeni di inibizione a danno della componente metanigena dovuti, ad esempio, all'eccessiva presenza di acidi grassi volatili ed inibizione del processo.

In particolare si potranno osservare tre diverse situazioni^[7]:

1. Una bassa concentrazione di VFA, unitamente ad una elevata produzione di biogas, in cui la CO₂ si attesti su valori bassi compresi tra il 25-33%, indica che il processo è stabile e si ha una buona capacità di trasferimento dai batteri acidificanti a quelli metanigeni;
2. Concentrazioni crescenti nel tempo dei VFA, unite ad una produzione di biogas in cui la presenza relativa della CO₂ cresca nel tempo (valori superiori ai 2/3 del biogas prodotto) indicano che le popolazioni acidificanti stanno prendendo il sopravvento sui batteri metanigena e si ha quindi un progressivo accumulo di VFA nel mezzo di reazione;
3. Concentrazioni crescenti di VFA unite a produzioni di biogas progressivamente decrescenti possono indicare problemi di inibizione o tossicità.

2.4.7. Inibitori

Come già accennato, il processo di digestione anaerobica può incorrere in fenomeni di inibizione. I composti inibenti possono essere già presenti nel substrato da digerire oppure si possono formare durante la fase di digestione. Qui di seguito si riporta un elenco dei composti responsabili di tale fenomeno.

- *Ammoniaca*: E' prodotta in seguito alla degradazione biologica delle sostanze azotate, in particolar modo delle proteine e dell'urea.^[13] In soluzione acquosa le due forme di azoto inorganico predominanti sono NH₃ e NH₄⁺. Tra le due forme,

l'ammoniaca è quella che porta a fenomeni di inibizione, in quanto è libera di passare attraverso la membrana cellulare e quindi di diffondersi all'interno della cellula, creando così uno sbilancio di protoni e una deficienza di potassio. ^[14]

La concentrazione di ammoniaca dipende principalmente da due parametri: temperatura e pH. Incrementi di temperatura migliorano il processo di crescita dei microorganismi ma allo stesso tempo comportano un aumento della concentrazione di ammoniaca, infatti è stato dimostrato che la digestione termofila è inibita più facilmente rispetto a quella mesofila. ^[15] Un aumento di pH invece comporta un aumento del rapporto $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e quindi ad un aumento di tossicità dell'ammoniaca. La risultante instabilità del processo spesso conduce ad un aumento della concentrazione di VFA che a loro volta fanno diminuire il valore di pH e quindi la concentrazione di ammoniaca. ^[14] Queste interazioni tra ammoniaca, VFA e pH conducono ad uno "stato stazionario inibito" dove la digestione avviene in maniera stabile ma con una resa di metano più bassa. ^[16] Concentrazioni di ammoniaca inferiori a 200 mg/L sono benefiche per il processo di digestione anaerobica in quanto l'azoto è uno dei nutrienti essenziali dei microorganismi. ^[17]

- **Solfuri:** Il solfato si trova comunemente in molti reflui industriali ^[18] e in condizioni anaerobiche viene ridotto a solfuro da batteri solforiduttori (SBR). ^[19] Questo tipo di batteri può metabolizzare diversi substrati come gli acidi organici, alcol, composti aromatici e acidi grassi a catena lunga. Competono con i batteri acetogeni e metanogeni per l'acetato, l'idrogeno, il propionato e il butirrato. Normalmente la competizione non avviene nel primo stadio della digestione dato che i batteri solforiduttori non sono capaci di degradare i biopolimeri. I risultati della competizione tra i batteri presenti nel processo di digestione determinano la concentrazione dei solfuri nel reattore che a loro volta hanno un effetto tossico sui batteri metanogeni oltre che sugli stessi batteri solforiduttori. La forma tossica di solfuri è l'acido solfidrico (H_2S) ^[20] che può diffondere liberamente all'interno della cellula causando la denaturazione delle proteine attraverso la formazione di ponti solfuro o di solfuro tra due catene polipeptidiche e interferendo con il metabolismo dello zolfo. ^[19] Concentrazioni di zolfo totale a partire da 0,003-0,006 mol/L sono considerate inibitorie per i microorganismi. ^[19]

- *Metalli alcalini e alcalini terrosi*: cationi come Na^+ , K^+ , Ca^{2+} sono presenti negli influenti del digestore anaerobico. Tali ioni possono essere rilasciati dalla degradazione delle sostanze organiche o aggiunti per aggiustamenti del pH. ^[21] Alte concentrazioni di sodio inibiscono l'attività dei microorganismi e interferiscono con il loro metabolismo. ^[14] ^[22] Il livello di inibizione dipende dalla concentrazione nei fanghi: fenomeni inibitori moderati per batteri metanogenici iniziano a concentrazioni tra 3500-5500 mg/L mentre quest'ultimi sono fortemente inibiti ad una concentrazione di 8800 mg/L. ^[14] I batteri acetogenici invece hanno una diversa resistenza alla tossicità del sodio; quest'ultimo causa un'inibizione del 50% nella degradazione dell'acido acetico, propionico e n-butirrico rispettivamente a concentrazioni di 7000, 10500 e 19000 mg/L ^[22]. L'aggiunta di potassio e calcio in concentrazioni adatte possono migliorare l'efficienza della digestione anaerobica riducendo l'effetto tossico del sodio. Le concentrazioni ottimali di potassio e calcio sono rispettivamente 326 e 339 mg/L; concentrazioni lontano da questi valori hanno effetti irrilevanti sulla riduzione della tossicità del sodio. ^[14] ^[23]

Gli effetti tossici del potassio sono scarsi in letteratura ma è stato osservato che basse concentrazioni (meno di 400 mg/L) migliorano le performance sia della digestione termofila che mesofila mentre a concentrazioni più alte si ha un effetto inibitorio che è più pronunciato nel processo termofilo. Inoltre alti livelli di potassio extracellulare conducono ad un afflusso passivo e quindi alla neutralizzazione del potenziale di membrana. ^[14]

Il calcio invece è essenziale per la crescita di alcuni ceppi di batteri metanogeni ma eccessive quantità ne possono ridurre l'attività oltre a creare problemi di incrostazione nel reattore e nelle tubature. ^[14] Anche per il calcio si sa poco riguardo i livelli di tossicità: concentrazioni di calcio fino a 7000 mg/L non danno fenomeni di inibizione del processo anaerobico.

- *Metalli pesanti*: I metalli pesanti di particolare interesse sono cromo, nickel, ferro, cadmio, cobalto, rame, zinco. Il problema di questi metalli è che, a differenza di altre sostanze tossiche, non sono biodegradabili e quindi si possono accumulare in concentrazioni potenzialmente tossiche. ^[24] L'effetto tossico dei metalli pesanti consiste nella distruzione delle funzioni enzimatiche in seguito alla formazione di

legami tra metalli e tioli e altri gruppi presenti nelle proteine oppure sostituendo i metalli presenti nei gruppi prostetici degli enzimi.^[25] Durante la digestione questi metalli possono essere coinvolti in vari processi, quali la precipitazione come solfuri, carbonati e idrossidi,^[26] oltre alla formazione di complessi con prodotti o intermedi generatisi durante la digestione.^{[27] [28]} Comunque solo i metalli in forma libera sono tossici per i microorganismi.^{[29] [30]} Studi eseguiti su digestori anaerobici di rifiuti urbani indicano che vi è una sensibile riduzione di VFA (da 4000 a 400 mg/L) allorchè la concentrazione di ferro viene aumentata all'interno del digestore stesso. Simili effetti di riduzione della resa in metano possono essere attribuiti anche ad altri metalli, quali zinco (limite tossicità 160 mg/L), rame (170 mg/L), cromo e cadmio (180 mg/L).^[7]

- *Clorofenoli*: Si considerano i mono-di-tri-tetra-pentaclorofenoli. Questi composti sono tossici per molti organismi in quanto disturbano con il gradiente di concentrazione tra le membrane, interferendo così con il processo di trasduzione dell'energia delle cellule. Tra i diversi isomeri, il pentaclorofenolo è il più tossico, e, se presente approssimativamente in un range di 0.5-10 mg/L, causa inibizione sia dei batteri acetogenici che metanogenici.^{[31] [32] [33]}
- *Composti aromatici N-sostituiti*: La loro tossicità è dovuta ad interazioni chimiche con enzimi oppure ad interferenze delle vie metaboliche.^[34] I composti nitro aromatici sono molto tossici nei confronti dei batteri metanogeni causandone il 50% di inibizione se presenti in un range tra 0.014-0.12 mM.^{[35] [36]}

2.4.8. Natura delle biomasse

La natura della biomassa sottoposta a digestione influenza la quantità e la qualità di biogas prodotto, costringendo di conseguenza anche ad operare in condizioni diverse a seconda della materia prima di partenza. In Tabella 2.2 si riportano le principali tipologie di biomasse che possono essere avviate a biodigestione anaerobica a cui sono associati dei valori tipici di resa in biogas, espressa in Nm³/ton VS caratteristica distintiva che ne individua l'idoneità al trattamento.

Tabella 2.2. Materiali idonei per la biodigestione anaerobica

Tipologie di Biomasse	Resa tipica in biogas (Nm ³ /ton SV)
Deiezioni animali: suini, bovini, avicunicoli	200-500
Residui colturali: paglia, colletti, barbabietola	350-400
Scarti organici agroindustria: siero, scarti vegetali, lieviti, fanghi e reflui di distillerie, birrerie e cantine	400-800
Scarti organici macellazione: grassi, contenuto stomacale e intestinale, sangue, fanghi di flottazione	550-1000
Fanghi di depurazione civili	250-350
Frazione organica rifiuti urbani	400-600
Culture energetiche: mais, sorgo zuccherino	550-750

Dal punto di vista biochimico, la natura delle biomasse impiegate per allestire un sistema anaerobico può influenzare largamente le rese del processo stesso ed i tempi di residenza delle biomasse all'interno dei digestori.

2.5. Le apparecchiature: i digestori

Oltre alle tipologie che si diversificano in base al grado di umidità della biomassa, un altro elemento di differenziazione dei processi di digestione anaerobica è basato sul tipo di alimentazione del reattore, che può essere ^[7]:

- *Continua*, quando il sistema è alimentato in modo continuo o semi-continuo con un tempo di permanenza medio del substrato nel reattore espresso dal tempo di residenza idraulico (HTR) e quello dei microrganismi dal tempo di residenza dei solidi (SRT). Il processo può essere condotto in una o due fasi:
 - *monostadio*, quando le fasi di idrolisi, fermentazione acida e metanigena avvengono contemporaneamente in un unico reattore;
 - *bistadio*, quando si hanno due reattori, posti in serie tra loro, ciascuno dedicato ad una serie di reazioni: un primo reattore nel quale il substrato organico viene idrolizzato e sottoposto alla fermentazione acida e un secondo nel quale si sviluppa la fase metanigena. Ciò permette di associare il tempo di residenza nel reattore alle diverse cinetiche dei ceppi microbici connessi alle due diverse fasi del processo di digestione.

- *Discontinua*, quando il processo viene gestito in maniera “batch”; si avrà cioè l'alimentazione al reattore con il substrato ed un inoculo ed il conseguente avanzamento del processo fino ad esaurimento del substrato. Mentre nei reattori in continuo il processo viene operato in un punto stabile della curva di crescita della cultura, nel caso di reattori batch si sfrutta tutta la curva di crescita, dall'inizio alla fine.

I reattori più frequentemente utilizzati sono il classico reattore completamente miscelato (Completely Stirred Tank Reactor, CSTR) e il reattore con flusso a pistone Plug-Flow Reactor, PFR), ovvero quando il substrato è spinto, lungo l'asse longitudinale, facendo sviluppare fasi di processo mano a mano diverse.

I digestori possono essere costruiti a tetto fisso o mobile. Il tetto fisso lascia uno spazio libero tra la superficie del liquido e la base del coperchio stesso. Il gas perciò deve essere accumulato in un recipiente esterno, il gasometro. Questo può avere diverse forme: a sfera, cilindrici con copertura a calotta sferica, a torre elicoidale o cilindrici con parte superiore scorrevole su bracci telescopici. Il tetto mobile, invece, fornisce un volume disponibile variabile: all'aumentare del gas prodotto, e quindi all'aumentare momentaneo della pressione esercitata sul coperchio, il tetto si sposta verso l'alto per raggiungere la nuova posizione che ristabilisce l'equilibrio tra la forza peso del coperchio e la forza dovuta alla pressione esercitata dal biogas.



Figura 2.7. Digestore Anaerobico

Oltre alla forma cilindrica i digestori per fanghi possono essere realizzati a “forma di uovo”, offrendo i vantaggi di non richiedere operazioni di pulizia del fondo, perché questo è talmente ripido che il fango non vi può rimanere accumulato e di avere un ingombro

complessivo inferiore rispetto agli altri tipi di digestore. Tuttavia benché questo tipo rappresenti il prodotto ottimale nell'evoluzione dei digestori e la sua forma sia elegante, è raramente utilizzato per il suo costo elevato e le complicazioni costruttive che presenta.^[3]

2.5.1. Parametri di gestione del reattore

I parametri di gestione del reattore definiscono l'esercizio in termini di tempi di permanenza della massa alimentata nel reattore, di concentrazione dei microrganismi, di rese di produzione di biogas in relazione al volume del reattore ed alle caratteristiche del substrato trattato.

Il substrato è generalmente definito, nell'ambito dei processi di digestione, in termini di solidi totali (ST), di solidi totali volatili (STV), di domanda chimica di ossigeno (COD), o di domanda biologica di ossigeno a 5 giorni (BOD₅).

I parametri di gestione del reattore sono:^[7]

a) Tempo medio di residenza idraulico (HRT)

È definito come il rapporto tra il volume del reattore considerato e la portata di alimentazione al reattore. Esso rappresenta il tempo di permanenza di ogni elemento di fluido all'interno di un reattore. Ciò è vero in senso stretto per i soli reattori ideali, mentre nel caso dei reattori reali assumerà il senso di tempo di permanenza medio per i vari elementi di fluido, che permarranno tempi diversi all'interno del reattore in relazione alla sua geometria e ad altri parametri caratteristici del reattore.

b) Tempo medio di residenza dei fanghi (SRT)

Il tempo medio di residenza dei fanghi all'interno del reattore è dato dal rapporto tra la massa totale di solidi volatili presenti nel reattore e la portata di solidi estratta dal reattore. Se la quantità di biomassa prodotta per crescita cellulare è pari alla quantità estratta dal reattore, la concentrazione di biomassa attiva all'interno rimane costante nel tempo e si parlerà di condizioni di stato stazionario. Anche in questo caso valgono le considerazioni riportate per l'HRT in relazione al reattore ideale o reale.

c) *Carico organico volumetrico (OLR)*

Il carico organico volumetrico di substrato applicato al reattore è definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferita all'unità di volume del reattore stesso ed al tempo.

d) *Produzione specifica di gas (SGP)*

Questo parametro rappresenta la quantità di biogas che viene prodotta per quantità di sostanza volatile alimentata al reattore; viene quindi espressa in termini di m³ biogas/kg substrato alimentato. Questo parametro, molto utilizzato per definire le rese dei processi di digestione anaerobica, è in realtà strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato trattato piuttosto che alle proprietà del processo adottato.

e) *Velocità di produzione del biogas (GPR)*

E' definita come la portata di biogas prodotto rispetto al volume del reattore ed al tempo. È quindi espressa in m³ biogas/(m³ reattore giorno).

f) *Efficienza di rimozione del substrato*

Esistono diversi modi di esprimere l'efficienza di rimozione del substrato nel corso del processo di digestione anaerobica non solo legati ai diversi parametri utilizzati per esprimere la sua concentrazione (sostanza solida totale, sostanza solida volatile, COD o BOD). I differenti metodi di valutazione adottati da ricercatori ed operatori del settore sono essenzialmente imputabili alla difficoltà di chiudere i bilanci di massa.

In generale, la più semplice relazione per la conversione del substrato in biogas, viene espressa in termini percentuali tramite l'equazione:

$$\eta\% = \frac{Q \cdot S - Q \cdot S_e}{Q \cdot S}$$

η , percentuale di TVS rimossi, [%];

Q , portata influente ed effluente, [m³/giorno];

S , concentrazione di TVS nella portata influente, [kg/m³];

S_e , concentrazione di TVS nella portata effluente calcolata come differenza tra la massa entrante ed il biogas prodotto (flussi di più facile quantificazione), [kg/m³].

Si deve rilevare che alcuni ricercatori ritengono particolarmente significativo il calcolo dell'efficienza di rimozione in termini di sostanza secca totale, o della sua frazione volatile, mentre altri reputano sia più significativa la valutazione dell'efficienza di rimozione in termini di COD utilizzato.

È stato stimato che la maggior parte dei reattori è compresa in una fascia dimensionale che varia tra 1.000 e 5.000 m³; la temperatura più diffusa, a cui avviene la digestione, è quella tipica della mesofilia (tra 30 e 40° C); la tipologia d'impianto prevalente è quella con vasche a pareti verticali (CSTR; il 50%) seguita da impianti a flusso orizzontale del tipo PFR (26%) e i tempi di ritenzione idraulica più frequenti sono compresi tra 16 e 25 giorni.^[37]

2.6. Bilancio energetico

Effettuando un'analisi energetica su di un impianto di digestione anaerobica progettato correttamente, riferendosi al totale dell'energia consumata per produrre energia e tenendo in conto anche tutte le emissioni che provengono dalle operazioni di trasporto, si può ottenere un bilancio energetico più efficiente rispetto ad altre forme di produzione di energia.

È stato stimato che un tipico impianto di depurazione, che serve circa 50.000 abitanti equivalenti, possa produrre un fango di supero da circa 4.700 kg ST/giorno e quindi 3.400 kg SV/giorno. Questo tipo di fango può produrre circa 1.100 m³ di biogas/giorno, che corrispondono quindi a un'energia pari a 26.000 MJ/giorno.^[3]

Riferendosi soltanto alla fase di gestione dell'impianto, risulta che questa quantità di energia derivante dal biogas prodotto copre ampiamente i consumi energetici dovuti a:

- Riscaldamento del fango fresco alimentato al digestore, dalla temperatura ambiente a quella di esercizio (37°C)
- Perdita di calore dalle pareti del digestore, che quindi richiede un consumo maggiore per poter mantenere la temperatura fissata
- L'energia elettrica utilizzata per il funzionamento di pompe e/o agitatori per il rimescolamento della massa liquida

Soddisfatti questi consumi risulta ancora disponibile una certa aliquota di energia (8% del totale prodotto) sfruttabile per altri servizi dell'impianto.^[3]

In Figura 2.8 viene riportata la ripartizione dell'energia associata al biogas prodotto: si nota la netta prevalenza dell'energia richiesta per il riscaldamento del digestore su tutte le altre voci.

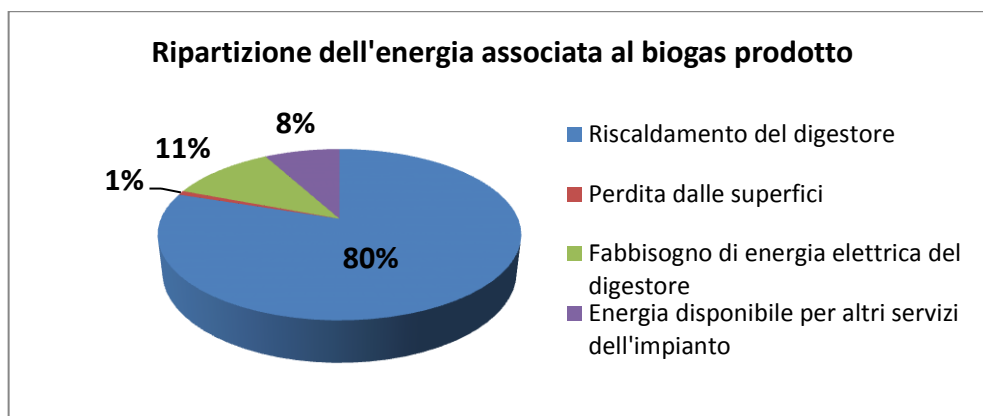


Figura 2.8. Ripartizione dell'energia associata al biogas prodotto

A livello economico quindi gli aspetti incentivanti di questa tecnologia sono principalmente due: si riducono i costi e si convertono i residui in prodotti commerciabili (biogas, concimi e fertilizzanti). Inoltre si può beneficiare di finanziamenti per il sostegno agli investimenti per le infrastrutture necessarie grazie ai fondi strutturali europei, nel caso in cui si riesca a dimostrarne i benefici per la regione intera.

2.7. Costi e distribuzione degli impianti

È difficile dare indicazioni sui costi di investimento di un impianto di biogas. Questi infatti sono ovviamente collegati a numerosi fattori:

- In base ai materiali avviati alla digestione anaerobica (liquami zootecnici, colture energetiche, fanghi di depurazione o le numerose combinazioni con scarti agroindustriali, FORSU, ecc.);
- In base alle specifiche esigenze di installazione (grado di semplificazione degli impianti, impianti completamente miscelati, coibentati e riscaldati);
- In base alla scelta/possibilità di utilizzo energetico del biogas.

È, quindi, complicato definire dei costi di investimento standard di riferimento. In linea generale, comunque, per la maggior parte degli impianti, si può definire un intervallo di costo di investimento compreso tra 250 e 700 €/m³ di digestore anaerobico, oppure di 2.500-7.500 €/kW elettrico installato in cogenerazione.^[37]

Installare quindi un impianto di digestione anaerobica può venire a costare anche qualche milione di euro, di conseguenza è stata promossa una politica di incentivazione per la messa a punto di impianti di digestione.^[38] In Italia, dal 2005 i produttori di energia elettrica da fonte convenzionale sono obbligati a immettere in rete il 2,7% di energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili ed ad acquistare i Certificati Verdi, ovvero titoli annuali attribuiti all'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili; il loro valore è determinato sul mercato dal gioco della domanda e l'offerta. Oggi il valore dell'Energia Elettrica dotata di certificato verde ceduta alla rete elettrica è circa 0,15 €/kWh. Attualmente la durata del certificato verde è di 8 anni.^[37]

Il censimento CRPA datato marzo 2010 riporta che in Italia sono presenti 672 impianti di digestione anaerobica, di cui 121 che utilizzano come alimentazione fanghi di depurazione civile e 14 fanghi di depurazione abbinati a FORSU.^[38]

Per quanto riguarda la situazione europea, l'Italia si trova al quarto posto per produzione di volumi di biogas, preceduta da Germania, Regno Unito e Danimarca. Attualmente Germania e Spagna sono i Paesi nei quali gli impianti di digestione anaerobica hanno avuto maggiore diffusione; il governo tedesco ha fortemente incentivato questo tipo di soluzioni impiantistiche, fissando allo stesso tempo un vantaggioso prezzo, pari a 0,22 €/kWh, di vendita per l'energia elettrica prodotta tramite biogas, ed un significativo apporto di contributi statali, uniti ad un buon piano per la gestione integrata dei rifiuti e delle acque; in Spagna la diffusione della tecnica anaerobica è stata fortemente avvantaggiata dai massicci finanziamenti dovuti ai fondi strutturali stanziati dall'Unione Europea, che hanno consentito l'adozione massiccia di questa tipologia impiantistica.^[39]

2.8. Benefici ambientali

In Italia, come già accennato, la normativa sugli incentivi alla autoproduzione di energia elettrica da fonti rinnovabili (Certificati Verdi) porta sicuramente ad un certo interesse verso gli impianti di biogas, ma anche il processo di evoluzione nella politica ambientale, che riguarda anche il settore della valorizzazione energetica delle biomasse, attivatosi a seguito della Conferenza di Kyoto sulla riduzione dell'inquinamento atmosferico da gas serra, può accentuare l'attenzione sul recupero del biogas.

Considerazioni relative all'emissione di gas serra infatti portano alle seguenti valutazioni: in primo luogo il metano è il principale dei gas serra se libero nell'atmosfera e le pratiche correnti sui fanghi e avanzi alimentari determinano un rilascio di metano attraverso i processi naturali. La digestione anaerobica utilizza questo processo in modo che il gas possa essere utilizzato da carburante: un processo ben gestito fa sì che venga massimizzata la generazione del metano, ma che poi nessun gas venga rilasciato nell'atmosfera, riducendo in questo modo le emissioni totali. In secondo luogo, la digestione anaerobica fornisce una fonte di energia senza che questa aumenti il livello di anidride carbonica globale. Invece l'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di energia produce anidride carbonica che è a causa dei cambiamenti climatici e del surriscaldamento del pianeta. ^[39]

La materia prima per la digestione anaerobica è sì una risorsa rinnovabile, ma non potrà mai andare a sostituire del tutto i combustibili fossili; tuttavia l'energia generata può contribuire alla diminuzione della domanda di combustibili fossili.

La digestione anaerobica, costituendo parte fondamentale ma non unica di un sistema di gestione integrato dei rifiuti, riduce inoltre la possibilità che uno smaltimento insufficiente dei liquami animali possa causare l'inquinamento del terreno e delle acque. Non si può però pensare ad un impianto di digestione anaerobica come ad un sistema per l'eliminazione totale dei rifiuti; esso assolve al compito di facilitarne la gestione. Nonostante vi siano dei costi iniziali, un piano di gestione attento darà luogo ad un metodo integrato di gestione dei rifiuti efficiente e sostenibile per impianti di qualunque tipologia.

Si deve poi considerare che la digestione anaerobica fornisce una fonte di energia sul posto; grazie ad essa ci si aspetta che il mercato dell'energia sostenibile cresca in modo significativo, e dunque crescano anche le opportunità per gli operanti nel settore di vendita dell'energia. Può stimolare nuove industrie e determinare cambi strutturali nell'economia locale. Inoltre la digestione anaerobica ha maggiori possibilità di rispettare i sempre più severi precetti in materia di sostenibilità ambientale, tutela umana ed animale rispetto ai metodi tradizionali, garantendo un facile rispetto delle normative. ^[39]

3. Descrizione generale del progetto sperimentale

Il progetto sperimentale si è prefissato di mettere a punto un metodo di lavoro capace di pretrattare matrici organiche complesse, come i fanghi provenienti da impianti di depurazione di reflui industriali, al fine di ottenere un substrato da destinare alla produzione di biogas da fermentazione anaerobica, con l'obiettivo di massimizzarne l'efficienza e di accorciare i tempi di processo. L'attività di lavoro viene suddivisa in varie fasi così strutturate:

- Studio preliminare, tramite una fase di caratterizzazione chimica e la messa a punto di prove di digestione anaerobica su scala di laboratorio, di due matrici di fango diverse.
- Prove di approfondimento su diversi pretrattamenti del fango, con conseguente ottimizzazione delle condizioni di reazione, e diversi metodi di conduzione della digestione anaerobica delle due matrici, per verificare l'effetto ottenuto in termini di solubilizzazione di sostanza organica e la sua correlazione con l'efficacia del processo digestivo al fine di ottenere una produzione di biogas rapida ed quantitativamente importante.

Più nel dettaglio tali prove di approfondimento sono articolate nelle seguenti fasi di studio:

- Studio preliminare del processo di digestione anaerobica
- Prima fase: studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica
- Seconda fase: studio dei pre-trattamenti dei fanghi e successiva digestione anaerobica
- Terza fase: ottimizzazione del pre-trattamento di idrolisi basica
- Quarta fase: utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento dei fanghi
- Quinta fase: scale up del processo di digestione anaerobica

Tutte le prove descritte vengono effettuate su due tipi diversi di matrici:

- *Fango Primario*, prelevato a valle della sedimentazione primaria dell'impianto Cuoiodepur, che convoglia i reflui industriali provenienti dalle concerie del Distretto che effettuano prevalentemente concia al vegetale;

- *Fango Secondario*, prelevato a valle del processo di ossidazione biologica secondario e sottoposto poi a centrifugazione, proveniente dall'impianto Aquarno che riceve i reflui industriali delle concerie che effettuano concia al cromo e/o applicano la fase di riconcia e rifinizione a pelli già conciate al cromo.

3.1. Studio preliminare dei fanghi Primario e Secondario

In questa prima fase della sperimentazione si procede alla caratterizzazione chimica delle matrici fangose che saranno oggetto di studio, analizzando i parametri tipici:

- pH
- COD
- Contenuto di solidi
- Contenuto di azoto
- Contenuto di solfuri
- Contenuto di metalli e anioni

In questo modo si può valutare quale siano le criticità per i due tipi di matrice, che non saranno caratterizzate dalle stesse problematiche, dato che provengono da due impianti differenti e sono prelevanti in due fasi diverse del processo di depurazione.

Questo periodo ha permesso inoltre di prendere familiarità con le matrici, soprattutto per quanto riguarda la loro maneggiabilità: la loro natura di sospensione organica in acqua rende il campione molto poco omogeneo e di difficile prelievo, offrendo svariati problemi dal punto di vista operativo. I risultati ottenuti sono quindi affetti da una certa variabilità e sono necessarie diverse ripetizioni per la solita analisi per poter ottenere un risultato di una certa affidabilità.

I campioni di fango oggetto di studio della tesi sono stati sottoposti ad una prova di digestione anaerobica mesofila, in modo da poter integrare lo studio delle caratteristiche della matrice di partenza con l'efficacia del processo digestivo, valutata in termini di produzione quali-quantitativa di biogas. Grazie a questa fase, si acquista quindi familiarità con la digestione anaerobica, riuscendo a valutare bene i fenomeni che la caratterizzano e anche a gestire in pratica le operazioni necessarie al suo allestimento e monitoraggio.

I processi di digestione anaerobica sono stati realizzati tutti nelle medesime condizioni operative, considerate ideali ai fini della produzione di biogas:

- Processo anaerobico mesofilo realizzato in camera termostatica a 37°C
- Inoculo di biomassa mesofila anaerobica attiva costante, in rapporto 1:3 col fango
- Reattore anaerobico ermetico di volume fisso e costante

I processi di digestione anaerobica dei fanghi così realizzati portano alla produzione di un biogas, la cui composizione è stata analizzata mediante tecnica GC-TCD tramite vari prelievi durante il processo fermentativo e alla fine del processo.

In particolare, è stata evidenziata la qualità del biogas prodotto, esprimendo l'evoluzione del rapporto tra metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2). Inoltre il gas è stato analizzato anche dal punto di vista del contenuto di H_2S , una delle problematiche che si presentano nel successivo utilizzo del biogas come fonte energetica.

È necessario sottolineare l'importanza dell'aggiunta di un inoculo al fango da sottoporre a digestione anaerobica: infatti qualsiasi processo di digestione biologica richiede una quantità variabile di "starter", ovvero di biomassa attiva che riesca in tempi relativamente brevi ad innescare la degradazione delle porzione di substrato che vi viene miscelata. Tale starter è rappresentato dall'inoculo che, quindi, dovrà essere preventivamente acclimatato (ovvero condizionato alla digestione del fango in esame). Questa esigenza deriva dal fatto che qualsiasi tipo di digestione anaerobica, e non, prevede una combinazione inoculo/substrato assolutamente specifica.

Essendo la produzione di biogas una reazione condotta da microrganismi viventi, è necessario che vengano rispettate in maniera molto accurata le condizioni relative all'ambiente in cui vivono e proliferano tali microorganismi. I parametri critici su cui è maggiormente importante porre l'attenzione per garantire la sopravvivenza dei batteri anaerobi, e quindi una buona riuscita della biodigestione, sono:

- *Assenza di ossigeno*: trattandosi di batteri anaerobi, ovvero che vivono e compiono il loro metabolismo in atmosfera priva di ossigeno, è necessario che al momento dell'avvio della digestione non sia presente ossigeno all'interno del bioreattore.

- *pH*: l'ambiente di reazione deve avere condizioni più prossime possibili alla neutralità, e comunque non andare al di fuori dell'intervallo di pH 6,5-7,5. Superare tali limiti vorrebbe dire limitare l'attività dei batteri, fino a portarli alla loro morte qualora si dovesse essere in presenza di un ambiente altamente acido o altamente alcalino.
- *Temperatura*: i microrganismi hanno bisogno di un ambiente termostato in condizioni ottimali per il loro sviluppo. La scelta della temperatura di esercizio varia in base alla tipologia di microrganismi che viene utilizzata nella conduzione della biodigestione. Di seguito sono riportati i principali:
 - *Batteri psicrofili*: hanno un optimum di sviluppo attorno ai 20-25 °C. Tuttavia sono poco usati per scopi industriali a causa del lungo tempo di residenza nel reattore, dovuto alle lente cinetiche.
 - *Batteri mesofili*: la loro temperatura ottimale per la sopravvivenza è compresa tra i 35-40 °C, e il tempo di sviluppo metabolico va dai 14 ai 30 giorni. Sono molto spesso usati in ambito bioindustriale per le loro relativamente elevate cinetiche e la quantità di calore necessaria non troppo elevata.
 - *Batteri termofili*: hanno bisogno di una temperatura sui 55-60 °C. I tempi di residenza nel bioreattore si riducono, anche se difficilmente si scende al di sotto delle due settimane.

Per rispettare queste condizioni, nel corso del lavoro sperimentale qui presentato, sono stati presi alcuni accorgimenti:

- L'assenza di ossigeno è stata garantita mediante saturazione del fango e dell'ambiente di reazione con azoto prima dell'avvio della digestione anaerobica.
- È stata condotta una opportuna regolazione del pH mediante l'utilizzo di correttori acidi o basici prima dell'inizio della reazione di digestione. Durante le varie fasi è stata studiata anche l'incidenza del tipo di correttore di pH sul successivo processo di digestione anaerobica.
- La temperatura dell'ambiente di reazione è stata mantenuta costante per tutto l'arco della digestione, grazie all'utilizzo di una camera climatica di termostatazione.

Le fermentazioni sono state realizzate su piccola scala, in un barattolo di vetro dal volume complessivo di 500 mL, con tappo a vite, a chiusura ermetica, sul quale è stato installato un setto per il campionamento del biogas da analizzare mediante una siringa. Il sistema viene riportato in Figura 3.1.



Figura 3.1. Bioreattore utilizzato per la digestione anaerobica, nel quale si nota il setto di silicone al centro del tappo, attraverso il quale sono possibili i campionamenti del biogas.

Le prove così allestite offrono il vantaggio di poter monitorare la composizione del biogas tramite il setto di silicone; inoltre, data la dimensione di scala di laboratorio, è possibile organizzare e gestire più prove in parallelo, vantaggio non trascurabile data la durata piuttosto lunga di ogni singola prova (solitamente almeno 28 giorni). Questo permette di poter effettuare anche prove ripetute per ogni campione, da cui poter ricavare un valore medio per ogni parametro monitorato. In questo modo si fa fronte al problema della variabilità dei processi biologici che utilizzano organismi viventi, molto sensibili e suscettibili a varie condizioni.

D'altra parte, su una scala di processo così piccola e così strutturata, non si riesce a effettuare un monitoraggio costante della qualità del digestato durante la fermentazione per due motivi principali:

- 1) Il sistema non può essere aperto per prelevare aliquote di campione solido ed il prelievo del fango è quindi difficoltoso.
- 2) Data la basse quantità di fango utilizzato per ogni prova (200 mL) il campionamento periodico di biomassa da destinare alle analisi porterebbe al consumo di una quantità

relativa di substrato che risulterebbe eccessiva per poter permettere il corretto svolgimento della digestione.

In questa fase, ai due campioni è stato aggiunto lo stesso inoculo mesofilo, proveniente da un digestore anaerobico di fanghi di supero dell'ossidazione biologica.

Al fine di trarre la massima informazione possibile da questo set di esperimenti, e comprendere a fondo i fenomeni e le reazioni coinvolte durante i processi fermentativi, oltre all'analisi del biogas sono state impostate anche delle campagne di caratterizzazione della biomassa oggetto di studio.

In particolare, è stato analizzato il pH, il contenuto di carbonio organico, i solidi (volatili e totali) e il contenuto di azoto e metalli della miscela di reazione (inoculo mesofilo + fango organico) all'inizio e alla fine del processo di digestione, per stimare il consumo effettivo di sostanza organica da parte della popolazione microbica anaerobica.

I dettagli ed i risultati di questo studio preliminare sono riportati nel Capitolo 4.

3.2. Prima fase: studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica

In questa fase è stata studiata l'incidenza di diversi inoculi, aggiunti alle due matrici fangose, sul processo di digestione anaerobica.

Sono state selezionate due tipologie di inoculo mesofilo diverse preparate ad hoc utilizzando le stesse matrici fangose oggetto del presente studio: un inoculo mesofilo derivante dal fango di sedimentazione primaria e uno derivante da un fango di supero biologico di depurazione di reflui industriali. Questi inoculi vengono miscelati con i due differenti fanghi "vergini", al fine di valutare quale sia la combinazione migliore fango-inoculo per la produzione di un biogas con caratteristiche quali-quantitative ottimali. La preparazione degli inoculi viene riportata in Allegato D.

In totale si ottengono n. 4 miscele "fango-inoculo" da sottoporre a digestione anaerobica mesofila, riportate di seguito:

- Fango Primario + inoculo Primario
- Fango Primario + inoculo Secondario
- Fango Secondario + inoculo Secondario
- Fango Secondario + inoculo Primario

A seguito della digestione anaerobica, è stata condotta una campagna di caratterizzazione dei digestati, in termini di pH, contenuto di carbonio organico, solidi, azoto e metalli, in modo da comprendere e valutare i processi coinvolti nella digestione. Inoltre è stato monitorato periodicamente il biogas prodotto durante la digestione.

I dettagli ed i risultati di questa fase di studio sono riportati nel Capitolo 5.

3.3. Seconda fase: studio dei pretrattamenti dei fanghi e digestione anaerobica

L'obiettivo di questa parte del lavoro sperimentale è quello di individuare una serie di pretrattamenti atti ad ottenere la massima solubilizzazione della materia organica, alla quale corrisponda poi la migliore e più rapida produzione di biogas durante il processo fermentativo di digestione anaerobica.

I due tipi di fango, avendo caratteristiche diverse, possono richiedere tipi di pretrattamento differente, quindi il lavoro di ricerca è stato suddiviso in due fasi:

- Studio di vari pretrattamenti possibili per il fango Primario e loro applicazione con successiva digestione anaerobica
- Studio di vari pretrattamenti possibili per il fango Secondario e loro applicazione con successiva digestione anaerobica

In particolare, per quanto riguarda il fango Primario, sulla base della sua composizione chimica, sono stati analizzati i processi più adatti alla demolizione di sostanze ad elevato peso molecolare, come i tannini e le proteine.

Invece, i pretrattamenti riguardanti il fango Secondario sono di diverso genere: lo scopo è quello di causare la lisi delle cellule presenti, in modo da liberare così le sostanze intracellulari e renderle aggredibili dai batteri, che altrimenti avrebbero come ostacolo la barriera cellulare. Questa fase in realtà era già stata oggetto di studio in un precedente lavoro sperimentale, quindi nei paragrafi seguenti ci si limita solamente a riportare i risultati ottenuti da tale ricerca.

Nel presente lavoro di tesi sono state effettuate le prove di pretrattamento sul fango Primario, combinate con una campagna di caratterizzazione chimica del fango prima e dopo il pre-trattamento, al fine di verificare l'eventuale relazione esistente tra le condizioni di

pretrattamento e l'efficacia di solubilizzazione della sostanza organica del fango. Più nel dettaglio, le prove di pre-trattamento studiate sono le seguenti:

- Idrolisi termica acida
- Idrolisi termica basica
- Processo di perossidazione (Fenton)
- Ozonolisi
- Processo AOP (*Advanced Oxidation Process*) basato su tecnologia NTP (*Non Thermal Plasma*)
- Trattamento enzimatico

Dopo l'analisi dei risultati ottenuti, sono stati integrati i trattamenti del fango con la digestione anaerobica mesofila, in modo da individuare quale pretrattamento sia risultato più efficace nell'ottenere la massima solubilizzazione della materia organica alla quale corrisponda la migliore e più rapida produzione di biogas.

La digestione è stata condotta nelle condizioni precedentemente descritte, in condizioni mesofile della durata di 28 giorni, con campionamento del biogas ogni 7 giorni. Anche in questo caso è stata condotta la caratterizzazione del biogas sviluppato e della biomassa al termine della digestione.

I dettagli e i risultati di questa seconda fase di studio sono riportati nel Capitolo 6.

3.4. Terza fase: ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica

Sulla base delle evidenze ricavate dalla precedente fase sperimentale, sono state condotte delle prove finalizzate ad ottimizzare il pretrattamento che ha dato i risultati migliori in termini di solubilizzazione della materia organica e di produzione di biogas, ovvero il pretrattamento di idrolisi basica.

Le prove sono state effettuate su entrambi i tipi di fango, Primario e Secondario, e le variabili che sono state indagate sono:

- La temperatura di esercizio
- Il tempo di durata del pretrattamento

Le temperature di pretrattamento indagate sono:

- 100°C, perché da letteratura risulta essere quella più efficace per la solubilizzazione delle materia organica.^[40]
- 37°C, perché è la temperatura tipica della digestione mesofila e considerando che il fango, prima di essere immesso nel reattore di digestione, deve essere preriscaldato per evitare fenomeni di shock termico che potrebbero portare alla morte dei batteri, potrebbe essere sfruttato questo passaggio per poter realizzare contestualmente la fase di preriscaldamento e di pretrattamento.
- 58°C, per la stessa motivazione del caso precedente, con la differenza che in questo caso segue un processo di digestione termofila.
- 20°C, ovvero a temperatura ambiente, nel caso in cui la fase di pretrattamento non venga associata a quella di preriscaldamento del fango.

Per quanto riguarda invece la durata del pretrattamento, i tempi sono stati scelti in modo tale da vedere se vi è un significativo effetto sulla solubilizzazione della materia organica mantenendo tempi più o meno lunghi. Per vedere se c'era una reale differenza sono stati scelti, per ogni temperatura di pretrattamento, durate di 1 e di 4 ore. Questi tempi vanno intesi come i tempi in cui il fango è stato mantenuto a tale temperatura, escludendo la fase necessaria per portare il fango dalla temperatura ambiente a quella scelta.

È stata utilizzata soda caustica (NaOH) come agente chimico di pretrattamento, e le reazioni sono state tutte condotte a pH 10, decidendo così di non indagare il peso di questa variabile. In questo modo è però possibile valutare il potere tamponante delle due matrici, andando ad osservare la quantità di NaOH necessaria per far raggiungere al fango pH 10 da pH iniziale 7.

Dopo il pretrattamento, prima di poter iniziare la digestione anaerobica è necessario riportare il pH a valori intorno alla neutralità (6,5-7,5), condizione ottimale per la digestione anaerobica e determinante per lo svolgimento dell'attività dei microrganismi anaerobi. La neutralizzazione viene effettuata con un acido minerale, in particolare H_3PO_4 all'85%: questo acido inorganico non contribuisce ad aumentare il carico organico, ma porta all'aumento della concentrazione di fosforo nella matrice, parametro importante per eventuali usi agricoli del digestato prodotto.

Dopo la fase di caratterizzazione riguardante i fanghi prima e dopo il pretrattamento, è stato impostato lo svolgimento delle prove di digestione. In questa fase è stato deciso di valutare come diverse modalità di conduzione del processo digestivo possano influire sullo sviluppo e sulla qualità del biogas prodotto. Le due matrici di fango pretrattate sono quindi state sottoposte a due differenti tipologie di Digestione Anaerobica:

- Digestione mesofila (37°C) della durata di 28 giorni
- Digestione termofila (58°C) della durata di 28 giorni

In totale le prove allestite in questa fase di studio sono quelle schematizzate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. Prove allestite per la fase di ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica

Fango	Digestione	Pretrattamento	Fango	Digestione	Pretrattamento
Primario	Mesofila	Bianco	Secondario	Mesofila	Bianco
		NaOH 100°C 1 h			NaOH 100°C 1 h
		NaOH 37°C 1 h			NaOH 37°C 1 h
		NaOH 37°C 4 h			NaOH 37°C 4 h
		NaOH 58°C 1 h			NaOH 58°C 1 h
		NaOH 58°C 72 h			NaOH 58°C 72 h
		NaOH 20°C 1 h			NaOH 20°C 1 h
		NaOH 20°C 4 h			NaOH 20°C 4 h
	Termofila	Bianco		Termofila	Bianco
		NaOH 100°C 1 h			NaOH 100°C 1 h
		NaOH 37°C 1 h			NaOH 37°C 1 h
		NaOH 37°C 4 h			NaOH 37°C 4 h
		NaOH 58°C 1 h			NaOH 58°C 1 h
		NaOH 58°C 72 h			NaOH 58°C 72 h
		NaOH 20°C 1 h			NaOH 20°C 1 h
		NaOH 20°C 4 h			NaOH 20°C 4 h

Per ogni prova è stato analizzato lo sviluppo di biogas in termini qualitativi e quantitativi, andando ad osservare in particolare il rapporto CH_4/CO_2 e il contenuto di H_2S . Inoltre a fine digestione è stata caratterizzato anche il substrato rimasto (digestato), al fine di valutare il consumo di sostanza organica.

I dettagli e i risultati di questa terza fase di studio sono riportati nel Capitolo 7.

3.5. Quarta fase: utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento dei fanghi

In questa fase del lavoro di tesi si è proceduto ad un ulteriore studio del pretrattamento di idrolisi basica, cercando nel contempo di migliorare anche le caratteristiche del substrato

destinato alla digestione anaerobica, ovvero tentando di migliorare le caratteristiche del contenuto organico digeribile.

Durante la fase di pretrattamento, dopo l'idrolisi alcalina, possono essere utilizzati come agenti acidificanti, necessari per riportare il pH da alcalino a neutro (i.e. pH ottimale per la digestione anaerobica), le seguenti tipologie di sostanze:

- *Acidi minerali*: correggono il pH, ma non danno alcun apporto alla sostanza organica potenzialmente fermentabile;
- *Idrolizzati proteici*: si tratta di proteine animali idrolizzate, derivate dagli scarti delle industrie conciarie, come per esempio carnicci e rasature. Essendo derivati da proteine, questi idrolizzati hanno valori di COD molto elevati (120.000 mg/L) e sono costituiti in prevalenza da materiale organico biodegradabile. Grazie a queste loro caratteristiche ed all'elevato contenuto di azoto ammoniacale, sono ad oggi utilizzati prevalentemente come fertilizzanti. Il metodo di produzione di idrolizzati proteici viene riportato in Allegato E.

L'utilizzo di idrolizzati proteici acidi come correttori del pH dei fanghi pretrattati con NaOH vuole combinare l'effetto di neutralizzazione della matrice fangosa con il tentativo di aumentare anche il contenuto di materiale organico biodegradabile per cercare di rendere più efficace e rapida la digestione anaerobica. Inoltre, viene così valorizzato un ulteriore sottoprodotto del processo conciario, gli scarti solidi, oltre ai fanghi derivanti dai reflui dopo depurazione.

Le prove che sono state condotte consistono nell'utilizzo di idrolizzati proteici da carnicci, che sono disponibili a vari pH, per neutralizzare le due matrici fangose alla fine del pretrattamento alcalino. I pretrattamenti con NaOH che sono stati scelti, dopo l'osservazione dei risultati della terza fase, sono quelli condotti a 37°C e a 58°C per 1 h, per poi destinare i fanghi rispettivamente alla digestione mesofila e alla digestione termofila. Le prove effettuate in questa fase di studio sono riportate in Tabella 3.2.

Tabella 3.2. Prove allestite per il pretrattamento dei fanghi Primario e Secondario con l'aggiunta di idrolizzati proteici

Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Fango	Pretrattamento	Idrolizzato
Primario	37°C 1 h	pH 1	Secondario	37°C 1 h	pH 1
		pH 3			pH 3
		pH 5			pH 5
		pH 7			pH 7
	58°C 1 h	pH 1		58°C 1 h	pH 1
		pH 3			pH 3
		pH 5			pH 5
		pH 7			pH 7

Dopo la caratterizzazione dei fanghi pretrattati e addizionati con gli idrolizzati, al fine di valutare quale sia la miglior combinazione per aumentare il carico organico solubile delle matrici, sono state condotte le prove di digestione anaerobica solo su dei substrati selezionati. . In particolare, sono stati scelti i fanghi addizionati con gli idrolizzati a pH 1; questi ultimi infatti, vista la loro elevata acidità, sono stati utilizzati in piccole quantità per neutralizzare i campioni di fango. Questo quindi ha permesso di non alterare eccessivamente le matrici fangose destinate alla digestione. Le prove di digestione anaerobica condotte sono riportate in Tabella 3.3.

Tabella 3.3. Prove allestite per la digestione dei fanghi Primario e Secondario con l'aggiunta di idrolizzati proteici

Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Digestione
Primario	37°C 1 h	pH 1	Mesofila
	58°C 1 h	pH 1	Termofila
Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Digestione
Secondario	37°C 1 h	pH 1	Mesofila
	58°C 1 h	pH 1	Termofila

Anche in questo caso, si procede al monitoraggio del biogas e alla caratterizzazione del biodigestato a fine processo, in modo da poter valutare se la sostituzione dell'agente acidificante precedentemente utilizzato (acido fosforico) con uno di natura organica possa fornire dei miglioramenti dal punto di vista quali-quantitativo alle caratteristiche del biogas sviluppato durante il processo fermentativo.

I dettagli e i risultati di questa parte sperimentale sono riportati nel Capitolo 8.

3.6. Quinta fase: scale up del processo di digestione anaerobica

In questa fase della sperimentazione si vuole indagare la scalabilità degli studi, finora effettuati solo su scala di laboratorio, utilizzando un digestore contenente un volume di fango pari a 150 L. In questo modo si vuole valutare se gli effetti osservati su scala di laboratorio, dove sono stati utilizzati 200 mL di fango, sono riproducibili anche con volumi molto maggiori.

Il digestore consiste di un reattore agitato contenente 150 L di fango, funzionante in modalità semi-continua: ogni 8 giorni vengono prelevati 75 L di fango digestato e immessi 75 L di fango fresco; il digestato rimanente all'interno del reattore funziona così da inoculo per il fango in arrivo. Il sistema viene mantenuto ad una temperatura di 37 °C per condurre così una digestione mesofila, ed è dotato di un sistema di agitazione.

Con un tale sistema è possibile monitorare anche il digestato durante il processo, diversamente dai bioreattori in scala di laboratorio, dove non vi era nessuna possibilità di prelievo del fango, ma solo del biogas sviluppato tramite il setto di silicone. In questo modo invece è possibile comparare il biogas con il fango momento per momento, così da poter valutare il consumo di materia organica, ma anche il procedere delle reazioni coinvolte nel processo digestivo, come per esempio lo sviluppo di acidi grassi volati.

Questa fase della sperimentazione è ancora in uno stadio iniziale, dove la gestione dell'impianto pilota è caratterizzata da diverse criticità, come il controllo della temperatura e dell'agitazione del sistema.

Per quanto riguarda il lavoro di tesi è stato quindi possibile procedere solamente con la caratterizzazione del fango sottoposto a prove preliminari di digestione anaerobica mesofila. Si ottengono comunque informazioni utili per valutare come il fango risponda alla digestione in queste condizioni e per stimare la qualità del digestato ottenuto.

I dettagli e i risultati di questa parte sperimentale sono riportati nel Capitolo 9.

4. Studio preliminare dei fanghi Primario e Secondario

L'applicazione della digestione anaerobica come tecnica di valorizzazione dei fanghi di depurazione, come visto, ha numerosi vantaggi soprattutto di carattere economico, ma richiede un'attenzione particolare nella conduzione del processo viste le particolari condizioni di reazione da dover rispettare, talvolta molto restrittive a causa del fatto che il processo si basa sull'attività di organismi viventi. Inoltre, la particolare matrice utilizzata in questo lavoro, un fango di origine industriale, complica la gestione del processo.

In questa prima fase della sperimentazione si procede ad una preliminare caratterizzazione delle due diverse tipologie di fanghi che vengono prese in considerazione, in modo da conoscere le principali caratteristiche del substrato di digestione.

Successivamente, sottoponendo i due campioni al processo di digestione anaerobica, sarà possibile andare a valutare l'esistenza di una possibile correlazione tra le caratteristiche delle matrici e la digeribilità del sistema, espressa in particolar modo come la percentuale di metano nel biogas prodotto e soprattutto come andamento del rapporto CH_4/CO_2 .

In questa sezione viene anche presa in considerazione la possibilità di utilizzare inoculi diversi per le due matrici fangose, volendo andare ad analizzare l'eventualità di avere combinazioni sinergiche mescolando insieme fanghi con caratteristiche diverse. Il risultato di queste prove viene ottenuto andando ad osservare l'andamento delle digestioni anaerobiche a cui vengono sottoposto le diverse miscele.

4.1. Caratteristiche dei fanghi di depurazione presi in esame

4.1.1. Fango Primario

I fanghi di depurazione presi in esame derivano da impianti in cui confluiscono le acque reflue delle industrie conciarie presenti nella zona. Di conseguenza questi presentano delle caratteristiche ben precise dovute sia alla materia di partenza, sia al processo che le pelli hanno subito durante tutta la fase di concia (Allegato A).

Nel caso particolare, il fango viene prelevato a valle della sedimentazione primaria dell'impianto Cuoiodepur (Allegato C), che convoglia i reflui industriali provenienti dalle concerie del Distretto che effettuano prevalentemente concia al vegetale.

Questo fango ha quindi una natura prevalentemente organica, è caratterizzato da elevate concentrazioni di tannini e, essendo prelevato a monte del processo di trattamento biologico a fanghi attivi, non contiene i fiocchi sedimentati e il materiale batterico, costituente invece il fango di supero dell'ossidazione biologica.

In Tabella 4.1 vengono mostrati i principali parametri analizzati per il fango Primario, i cui metodi di analisi sono riportati in Allegato G.

Tabella 4.1. Parametri caratteristici del fango Primario

Fango Primario	
Densità (g/mL)	1
pH	7,03
COD tot (mg/L O₂)	43.925
COD sol (mg/L O₂)	5.442
ST (%)	5,5
STV (%)	2,2
SST (%)	4,1
SSV (%)	2,0
N tot (mg/L)	1.504
N-NH₄ (mg/L)	546
N org (mg/L)	958

Si osserva, dato il valore di COD totale, che il fango Primario ha un elevato contenuto organico, di cui una certa frazione ripartito nella fase solubile. Inoltre ha anche un alto contenuto di azoto, presente principalmente come azoto organico e azoto ammoniacale.

In Tabella 4.2 vengono riportati i valori di concentrazione di vari metalli nel fango. Questi danno un valore indicativo della qualità del fango, nella prospettiva di una digestione anaerobica di tali matrici, dato che il contenuto di metalli, soprattutto quelli pesanti, incide molto sugli esiti della fermentazione.

Tabella 4.2. Concentrazione metalli nel fango Primario

Metalli	Fango Primario (mg/kg)
Antimonio	2
Alluminio	152
Argento	<1
Arsenico	<2
Bario	2,1
Berillio	<0,2
Boro	<5
Calcio	5.987
Cadmio	<0,3
Cromo Totale	309
Fosforo	139
Cobalto	<2
Ferro	867
Magnesio	357
Manganese	7,7
Mercurio	<0,3
Nichel	6,5
Piombo	<2
Potassio	164
Rame	37,8
Stagno	<1
Stronzio	6,2
Vanadio	<5
Silicio	112
Sodio	4.733
Zinco	14,4
Zolfo	996
Metalli TOT	13.891

4.1.2. Fango Secondario

Di seguito si riporta la caratterizzazione un fango che deriva dal trattamento dei reflui industriali (Allegato B) derivanti dalle concerie che effettuano concia al cromo e/o applicano la fase di riconcia e rifinitura a pelli già conciate al cromo. Nel caso particolare viene analizzato il fango di supero prelevato dalla sedimentazione secondaria, ovvero a valle del secondo stadio di ossidazione biologica a fanghi attivi, sottoposto poi a centrifugazione, che porta alla concentrazione del contenuto organico del fango.

Derivando dal trattamento di ossidazione biologica, questa matrice si presenta come una sospensione fioccosa, dovuta agli agglomerati, formati da materia organica e batteri, che si sono depositati durante il processo, separandosi dalle acque chiarificate.

I residui cellulari che formano i fiocchi contengono al loro interno una certa quantità di sostanze organiche solubili (ovvero un ottimo substrato per la produzione di biogas tramite digestione anaerobica), che però non possono essere aggredite dai microrganismi presenti nel fango, a causa della barriera cellulare che si pone come ostacolo tra di essi e tali sostanze. Sono inoltre presenti sostanze polimeriche extracellulari (EPS), che tengono insieme le particelle del fango a formare dei fiocchi. Le EPS comprendono proteine, sostanze umiche, polisaccaridi, lipidi e acidi nucleici (RNA).

In Tabella 4.3 e in Tabella 4.4 vengono mostrati per il fango Secondario i principali parametri analizzati e la concentrazione di metalli. I metodi di analisi utilizzati sono riportati in Allegato G.

Tabella 4.3. Parametri caratteristici del fango Secondario

Fango Secondario	
Densità (g/mL)	1
pH	7,32
COD tot (mg/L O₂)	59.950
COD sol (mg/L O₂)	1.334
ST (%)	7,2
STV (%)	4,4
SST (%)	5,9
SSV (%)	1,6
N tot (mg/L)	3.570
N-NH₄ (mg/L)	334
N org (mg/L)	3.236

Il fango Secondario è altamente concentrato in contenuto organico, visto l'alto valore di COD totale. Questa matrice ha però un minore valore di COD solubile rispetto al fango Primario, segno che la quantità di sostanza organica non si trova maggiormente come fase solubile, ma come fase solida: la maggior parte della materia organica disponibile è ben aggregata piuttosto che dispersa nel liquor. Questo è dimostrato anche dall'alto valore di Solidi Sospesi Totali contenuti nel fango.

Tabella 4.4. Concentrazione metalli nel fango Secondario

Metalli	Fango Secondario (mg/kg)
Antimonio	<2
Alluminio	236
Argento	<1
Arsenico	<2
Bario	11,9
Berillio	<0,2
Boro	<5
Calcio	3.990
Cadmio	<0,3
Cromo Totale	1.374
Fosforo	425
Cobalto	<2
Ferro	712
Magnesio	296
Manganese	16,4
Mercurio	<0,3
Nichel	<4
Piombo	<2
Potassio	192
Rame	8,0
Stagno	<1
Stronzio	11,9
Vanadio	<5
Silicio	220
Sodio	4.276
Zinco	18,6
Zolfo	2.877
Metalli TOT	14.663

Il contenuto di metalli totali di tale matrice fangose è decisamente elevato, in particolare per quanto riguarda il contenuto di cromo.

4.2. Confronto fra le due tipologie di fango

In Figura 4.1 viene riportato un confronto tra i principali parametri caratterizzanti i due tipi di fango, Primario e Secondario.

Si osserva che il rapporto CODs/CODt è maggiore per il fango Primario, dove il COD solubile rappresenta il 12% del totale, mentre in quello Secondario solo il 2%. Questo significa che, nonostante il fango Secondario abbia un contenuto di COD totale maggiore (confronta Tabella 4.1 con Tabella 4.3), il Primario ha una frazione di sostanza organica solubilizzata più elevata.

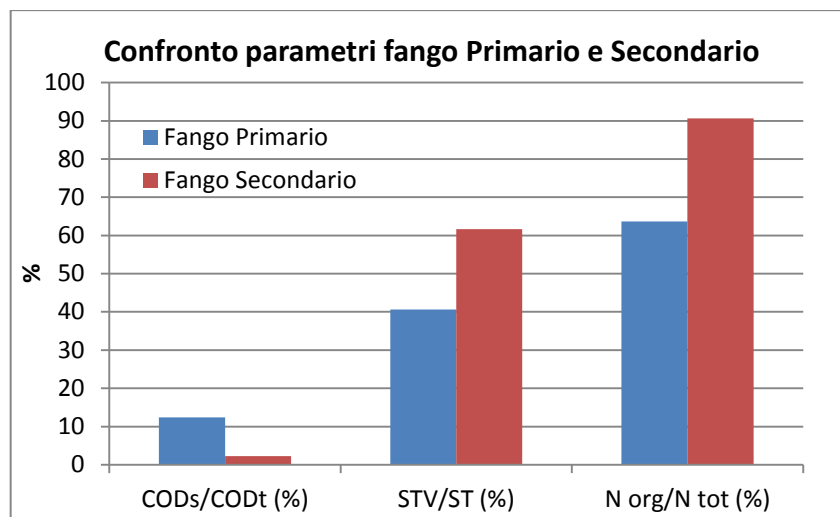


Figura 4.1. Confronto tra i parametri del fango Primario e del fango Secondario

Il fango Secondario ha anche un maggior contenuto di solidi, di cui il 62% sono volatili, ovvero rappresentano i solidi organici, mentre la restante parte rappresenta i solidi inorganici. Nel fango Primario invece i solidi volatili rappresentano circa il 40% del totale.

Per quanto riguarda il contenuto di azoto, questo è presente in maggiore concentrazione nel fango Secondario e la maggior parte è rappresentata da azoto organico (90%). La stessa suddivisione si presenta anche nel fango Primario, anche se la differenza di concentrazione tra l'azoto organico e quello ammoniacale risulta minore, essendo il rapporto Norg/Ntot circa 60%.

In Figura 4.2 vengono riportate le percentuali di alcuni metalli, quelli presenti maggiormente, rispetto alla concentrazione totale.

Se si confrontano i valori di Tabella 4.2 e Tabella 4.4, si nota che le concentrazioni dei vari metalli nei due campioni sono generalmente paragonabili, anche se con valori leggermente maggiori nel fango Secondario.

Uno dei parametri che si differenzia maggiormente tra i due è quello riguardante la concentrazione di cromo totale, che nel fango Secondario è 1.374 mg/kg, mentre in quello Primario è decisamente minore (309 mg/kg). In entrambi i casi comunque la concentrazione risulta molto elevata, addirittura a livelli potenzialmente inibenti per la digestione anaerobica.

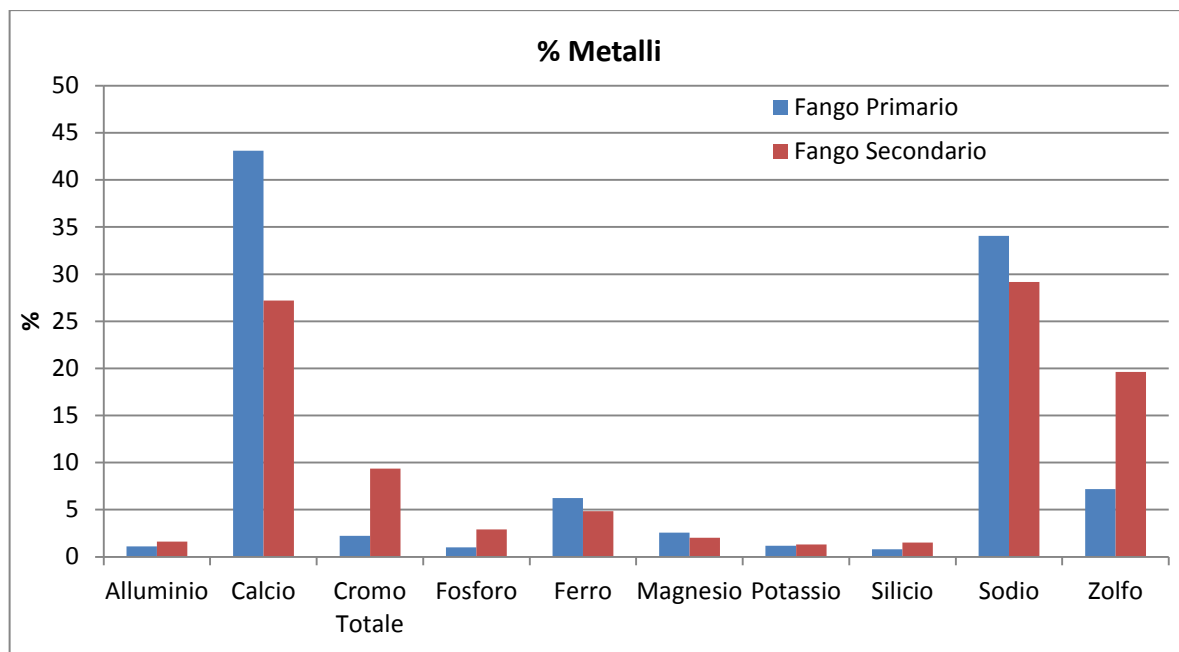


Figura 4.2. Percentuali di vari metalli rispetto al totale per il fango Primario e Secondario

Questa differenza è dovuta, come spiegato precedentemente (par. 2.1), al diverso impianto di depurazione da cui derivano i due fanghi: il fango Primario deriva dall'impianto che raccoglie prevalentemente reflui di aziende in cui viene effettuata la concia al vegetale, mentre il fango Secondario dall'impianto di raccolta dei reflui delle concerie al cromo.

In Figura 4.3 vengono mostrati i due fanghi, quello Secondario a sinistra e quello Primario a destra. Si può notare come il fango Secondario appaia decisamente più denso e carico di contenuto organico, mentre quello Primario sia più liquido e fluido.

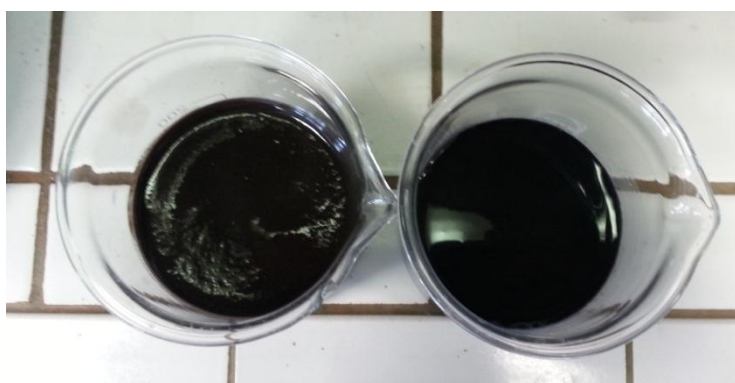


Figura 4.3. Immagine delle due diverse tipologie di fango: il fango Secondario (a sinistra) e il fango Primario (a destra)

4.3. Messa a punto di prove di digestione anaerobica

In questa fase sperimentale, i campioni di fango sono stati sottoposti ad una prova di digestione anaerobica mesofila. Queste prove hanno lo scopo di:

- Mettere a punto un test di digestione anaerobica su piccola scala, verificando se l'utilizzo di barattoli di vetro *Bormioli* da 500 mL, chiusi ermeticamente con un tappo a vite, possa essere un sistema efficace nel quale poter condurre il processo.
- Valutare l'incidenza delle caratteristiche della matrice di partenza sull'efficacia del processo digestivo, controllando la risposta delle due diverse tipologie di fango alla digestione tramite l'analisi del biogas sviluppato.

I campioni di fango Secondario e Primario sono stati sottoposti alla digestione anaerobica, nelle medesime condizioni operative, ovvero:

- Aggiunta di un inoculo al campione secondo la proporzione:
$$\text{inoculo} : \text{fango} = 1 : 3$$
- Conduzione di un processo anaerobico mesofilo in camera termostatica a 37°C
- pH 7
- Ambiente anaerobico realizzato tramite il gorgogliamento di azoto nel reattore prima del processo di digestione
- Reattore ermetico anaerobico di volume fisso e costante
- Processo digestione anaerobica monitorato per una durata di 53 giorni

Il biogas prodotto è stato analizzato ad intervalli determinati tramite analisi GC-TCD.

L'inoculo utilizzato per innescare il processi di digestione anaerobica per questi test consiste di un digestato anaerobico mesofilo, derivante dalla digestione di un fango di supero del processo di ossidazione biologica. Lo stesso inoculo viene utilizzato per le due matrici di fango.

Sono stati posti a digestione 12 campioni, ovvero 6 per il fango Secondario e 6 per il fango Primario, con una quantità di fango pari a 150 mL per ciascun reattore. Dopo l'aggiunta di 50 mL di inoculo, il fango è stato posto in un bioreattore ermetico nel quale viene effettuato il

processo di digestione; il bioreattore è costituito da un recipiente di vetro con tappo a vite sul quale è stato installato un setto per il campionamento del biogas da analizzare.

In Figura 4.4 viene riportata l'evoluzione nel tempo della concentrazione percentuale di CH_4 e CO_2 nel biogas sviluppato.

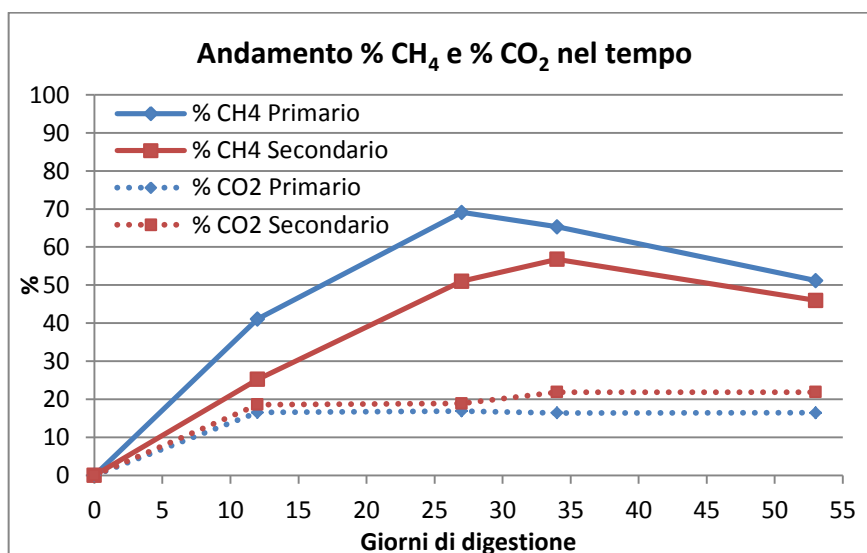


Figura 4.4. Andamento della percentuale di metano e anidride carbonica nel tempo

L'andamento dimostra che il fango Primario produce un biogas qualitativamente migliore dal processo di digestione: infatti fornisce percentuali di metano che raggiungono il 70%, mentre il fango Secondario arriva al 60%. Questo dimostra che il fango Primario risulta più facilmente aggredibile dai microrganismi metanigeni e a parità di tempo di incubazione, forma un biogas più ricco di metano rispetto al fango biologico secondario, probabilmente a causa dell'impossibilità di accedere alle sostanze intracellulari protette dalla membrana di quest'ultimo da parte dei microrganismi metanigeni.

Questo è in accordo con i valori di COD solubile che caratterizzano le due tipologie di fango (Figura 4.1): il Primario ha un COD solubile più elevato ($\text{COD}_s/\text{COD}_t = 12\%$), di conseguenza la frazione organica disponibile è maggiore rispetto al Secondario ($\text{COD}_s/\text{COD}_t = 2\%$). Il basso valore di COD solubile del Secondario è probabilmente dovuto al fatto che le sostanze solubili facilmente digeribili sono all'interno delle membrane cellulari e che quindi per migliorare l'efficacia della digestione è necessario provvedere alla lisi delle barriere delle cellule.

La massima percentuale di metano ottenuta si ha intorno al ventisettesimo – trentaquattresimo giorno, ovvero nei classici tempi di residenza di un processo di digestione anaerobica. Successivamente si ha una decrescita della quantità di metano nel biogas, sintomo che i microrganismi rallentano il loro processo digestivo e che probabilmente la quantità di contenuto organico disponibile si è già in gran parte consumata, rimanendo così all'interno del substrato quella parte più refrattaria alla digestione.

Tra i due biogas, confrontando le percentuali di CH₄ e CO₂, quello proveniente dal fango Primario risulta più selettivo verso la formazione di metano, come dimostrano i valori del rapporto CH₄/CO₂ riportati in Figura 4.5.

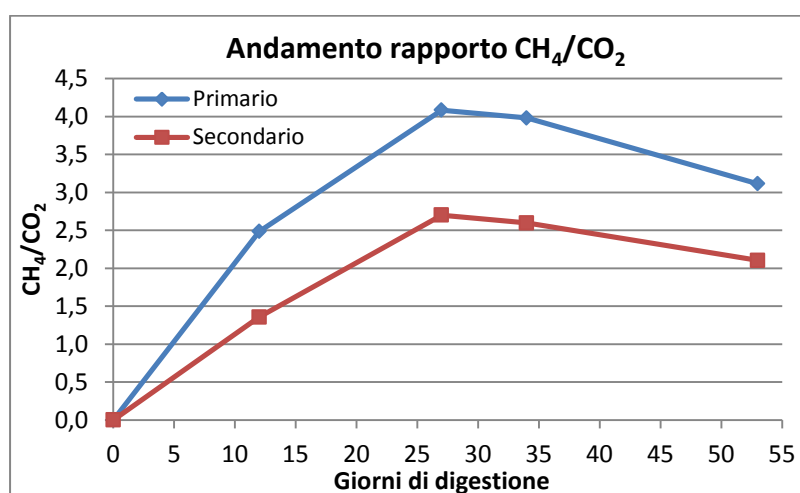


Figura 4.5. Rapporto CH₄/CO₂ durante la fase di digestione

Durante l'intero periodo di digestione non sono stati quantificati i volumi prelevati con la siringa per cui non può essere fatta una stima quantitativa del biogas prodotto. È stato però misurato il volume prelevato di biogas all'ultimo giorno di digestione, riportato in Tabella 4.5.

Tabella 4.5. Volumi prelevati al giorno 53 di digestione

Reattore	mL prelevati 53 giorni	
	Primario	Secondario
1	8	20
2	30	119
3	50	102
4	10	18
5	7	23
6	71	98
Media	29	63
Dev. St.	26	48

Nonostante la grande variabilità dei dati, si osservi come i volumi del biogas prodotto dal fango Secondario sono mediamente maggiori di quelli prodotti dal fango Primario, di conseguenza questo porta a osservare che nonostante il fango Secondario fornisca un biogas qualitativamente peggiore, esso è quantitativamente più abbondante.

Durante la digestione, è stata analizzata anche la quantità di H_2S all'interno del biogas. I risultati ottenuti sono però molto variabili. Nel grafico di Figura 4.6 vengono riportate le 6 prove per ogni campione, il fango Secondario (A) e il fango Primario (C). Confrontando tra loro i campioni dello stesso fango si può notare come questi differiscano anche tra di loro, segno che il parametro è abbastanza variabile da matrice a matrice.

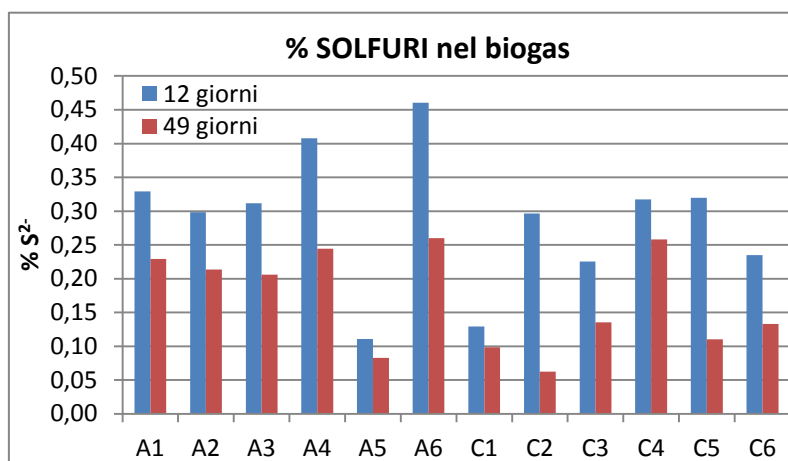


Figura 4.6. Percentuale di solfuri all'interno del biogas

Si può comunque stimare che i valori di concentrazione di solfuri nel biogas di Secondario siano leggermente maggiori di quelli del biogas Primario, anche se le differenze non sono così nette.

Si osservi inoltre che, con l'evolversi del processo fermentativo nei giorni, le concentrazioni diminuiscono in entrambi i casi.

A fine digestione è stato misurato il pH dei digestati (riportati in Tabella 4.6), al fine di verificare la stabilità del sistema, o se questo ha subito sbalzi a causa, per esempio, di variazioni della concentrazione di acidi grassi volatili.

Tabella 4.6. pH a fine digestione

Reattore	pH	
	Primario	Secondario
pH iniziale	7,03	7,32
1	7,43	7,30
2	7,44	7,27
3	7,53	7,26
4	7,47	7,32
5	7,54	7,31
6	7,41	7,23
Media	7,47	7,28
Dev. St.	0,05	0,03

Il pH del fango Secondario rimane pressoché uguale a quello di partenza, mentre quello del fango Primario si alza leggermente. Lo spostamento a pH più basici può essere attribuibile alle sostanze prodotte dal processo di digestione (ammoniaca) e a quelle che lasciano l'ambiente di digestione (anidride carbonica, acido solfidrico e VFA).

4.4. Conclusioni sullo studio preliminare della digestione dei fanghi Primario e Secondario

Da questa prima fase di sperimentazione si può concludere che:

- Le modalità di conduzione delle prove risulta efficace, ovvero il sistema messo in atto riesce a simulare bene il processo di digestione anaerobica su scala di laboratorio. Il barattolo di vetro con il tappo a chiusura ermetica riesce a garantire il mantenimento delle condizioni di anaerobiosi all'interno del bioreattore. Inoltre è effettivamente possibile campionare il biogas durante il processo tramite il setto di silicone, senza alterare la sistema allestito.
- La digeribilità del sistema sembra collegata alla quantità di materia organica solubile presente nella matrice e quindi ad un maggiore rapporto CODs/CODt.
- Il fango Primario è un substrato migliore per la digestione anaerobica rispetto al fango Secondario, dato la percentuale maggiore di metano nel biogas e il miglior rapporto CH_4/CO_2 .

5. Prima fase: studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica

In questa fase della sperimentazione è stata valutata anche l'incidenza dell'inoculo aggiunto al fango di partenza per "innescare" il processo fermentativo: sono state condotte delle prove in cui ad ognuno dei due fanghi sono stati aggiunti due inoculi diversi, per un totale di quattro miscele "fango-inoculo" differenti. I due inoculi testati derivano uno da un fango di sedimentazione primaria e l'altro da un fango di ossidazione biologica, rispecchiando così le caratteristiche dei due fanghi oggetto di studio della presente tesi.

Sono quindi state allestite delle prove in cui a ognuna delle due matrici di fango veniva aggiunto l'inoculo derivante dalla sua tipologia di fango. Le miscele sono state sottoposte a digestione anaerobica mesofila, al fine di valutare quale fosse la combinazione ideale "fango-inoculo" per fornire un biogas qualitativamente e quantitativamente migliore.

Per un approfondimento sulla preparazione degli inoculi Primario e Secondario adattati alle condizioni di mesofilia e termofilia si può fare riferimento all'Allegato D.

In parallelo sono stati messi a digerire anche la combinazione della matrice con l'inoculo corrispondente all'altra tipologia di fango. In questo modo è possibile osservare se ci sono dei possibili miglioramenti e sinergie o se il mescolamento degli inoculi crei effetti negativi per la digeribilità del fango.

In totale i campioni quindi sottoposti a digestione anaerobica sono i seguenti:

- Fango Primario + inoculo Primario
- Fango Primario + inoculo Secondario
- Fango Secondario + inoculo Secondario
- Fango Secondario + inoculo Primario

5.1. Caratterizzazione delle matrici e digestione anaerobica

Di seguito (Tabella 5.1) vengono riportati i valori dei principali parametri caratterizzanti le 4 matrici diverse, prima della digestione anaerobica. I metodi analitici utilizzati sono descritti in Allegato G.

Tabella 5.1. Parametri delle varie miscele fango-inoculo sottoposte a digestione anaerobica

	Primario + inoculo Primario	Primario + inoculo Secondario	Secondario + inoculo Secondario	Secondario + inoculo Primario
COD tot (mg/L O₂)	23.038	35.525	62.750	50.263
COD sol (mg/L O₂)	3.167	4.222	2.290	1.235
CODs/CODt (%)	13,7	11,9	3,6	2,5
ST (%)	2,7	3,5	5,9	5,1
STV (%)	1,2	1,8	3,8	3,2
STV/ST (%)	44	51	64	63
STF (%)	1,5	1,7	2,1	1,9
N tot (mg/L)	1.768	2.273	3.251	2.745
N-NH₄ (mg/L)	482	560	525	447
N org (mg/L)	1.286	1.713	2.726	2.298
N org/ N tot (%)	73	75	84	84
S²⁻ (mg/L)	76	93	52	36

Analizzando i risultati illustrati in Tabella 5.1, si osserva che l'aggiunta dell'inoculo Secondario aumenta il contenuto di materia organica all'interno del fango Primario, mentre viceversa l'aggiunta dell'inoculo Primario al fango Secondario comporta una leggera diminuzione del contenuto organico. Questo fenomeno è evidente andando ad prendere in considerazione i valori di COD e di solidi contenuti nei campioni.

Le n. 4 miscele "fango-inoculo" sono state sottoposte alle prove di digestione anaerobica mesofila e sono state monitorate ad intervalli settimanali, per una durata di 28 giorni. I risultati ottenuti dalla digestione anaerobica, in termini di CH₄ sviluppato, sono riportati in Figura 5.1.

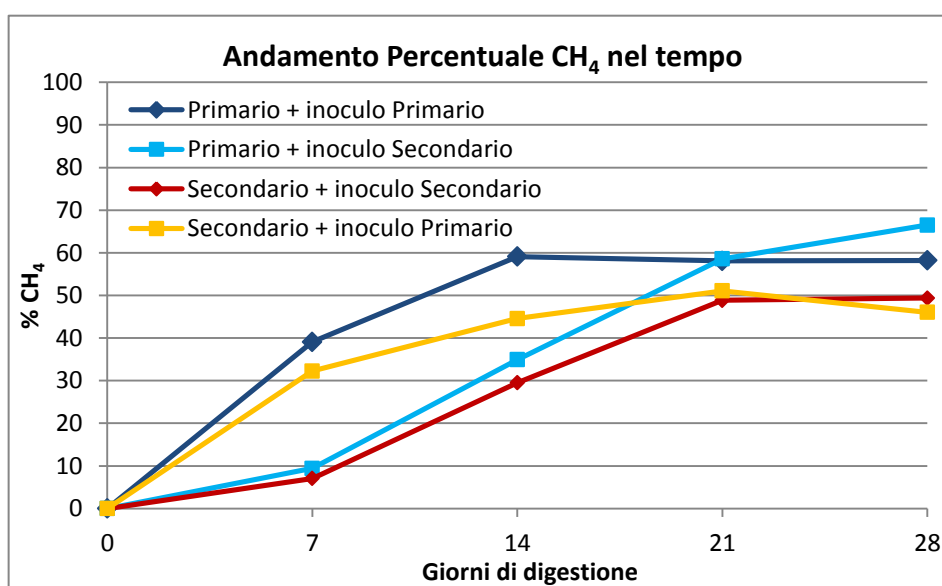


Figura 5.1. Andamento della percentuale di metano nel biogas prodotto durante le digestione dei fanghi Primario e Secondario con i diversi inoculi

Dal grafico sopra riportato, si evince che la matrice che porta alla produzione di un gas più ricco in metano è quella costituita dal fango Primario inoculato con fango Primario, mentre quello Secondario inoculato con fango Secondario produce la minor quantità di metano. Questo conferma quindi la miglior digeribilità del fango Primario rispetto al fango Secondario. Inoltre si osserva che la miscela dei due fanghi con gli inoculi diversi (Primario con inoculo Secondario e Secondario con inoculo Primario) dà percentuali di metano comprese tra i due estremi. Tuttavia nel caso dell'aggiunta dell'inoculo Secondario, questo peggiora le caratteristiche del fango, mentre l'aggiunta dell'inoculo Primario le migliora.

L'inoculo Primario permette di raggiungere il plateau (i.e. il massimo della % di CH_4) in 14 giorni, mentre l'inoculo Secondario è più "lento": il massimo si raggiunge dopo 21-28 giorni.

Per quanto riguarda la selettività del sistema, in termini di rapporto CH_4/CO_2 , la matrice fango Primario-inoculo Primario fornisce i risultati migliori, soprattutto nelle prime due settimane di digestione, mentre poi nelle ultime due cresce notevolmente il rapporto CH_4/CO_2 del fango Primario-inoculo Secondario (Figura 5.2). Anche il fango Secondario mantiene gli stessi andamenti confrontando i due inoculi diversi, anche se i rapporti si assestano su valori più bassi.

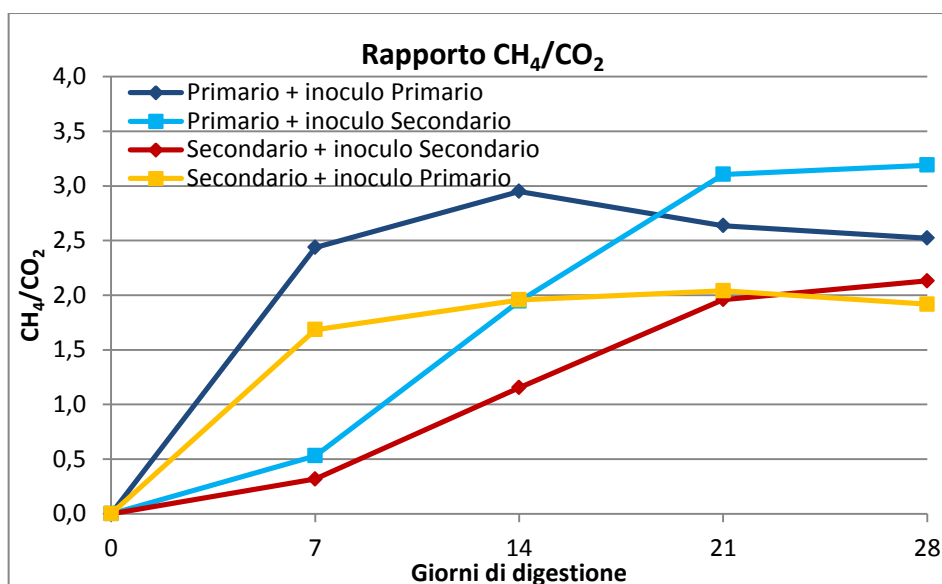


Figura 5.2. Rapporto CH_4/CO_2 durante la digestione dei fanghi Primario e Secondario con i diversi inoculi

Osservando questi risultati si può concludere che l'aggiunta di un inoculo Primario facilita e accelera la digestione del fango, in termini di % CH_4 , nelle prime due settimane di digestione, mentre l'aggiunta dell'inoculo Secondario porta ad un incremento maggiore nelle ultime

due. Questo può essere attribuibile alla diversità delle due matrici, ovvero evidentemente alla difficoltà dei microrganismi di digerire il fango di supero, contenente il materiale organico digeribile ancora all'interno delle cellule.

Questo quindi porta ad avere andamenti esponenziali per i fanghi contenenti l'inoculo Primario, dove il materiale digeribile è più facilmente disponibile, e andamenti sigmoidali per i fanghi contenenti l'inoculo Secondario, dato che hanno bisogno di tempi maggiori per arrivare ad un buon grado di digeribilità.

Di seguito (Figura 5.3) vengono riportati i volumi di biogas prelevati per ogni campione durante la digestione, in modo tale da poter fornire una stima quantitativa, oltre che qualitativa, del gas sviluppato. In questo modo è possibile valutare la quantità di moli di metano prodotte e quale processo ha fornito, in termini di quantità assolute, il miglior biogas.

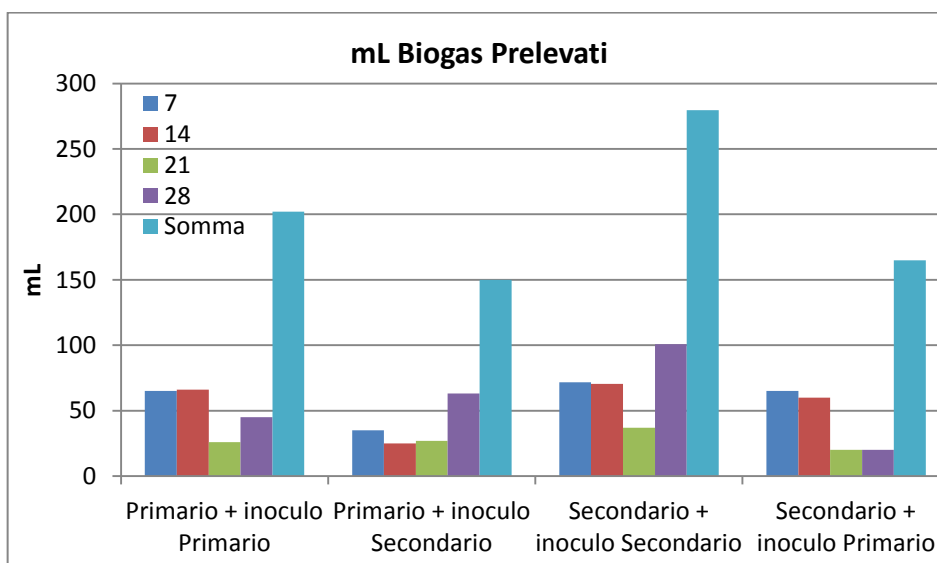


Figura 5.3. Volumi di biogas prelevati durante la digestione dei fanghi Primario e Secondario con i diversi inoculi

Da Figura 5.3 si osserva che in realtà la maggiore quantità di gas viene prodotta dalla matrice fango Secondario-inoculo Secondario, segno che, nonostante la digestione non sia qualitativamente efficace come quella del fango Primario, questa, avendo a disposizione un contenuto organico nettamente maggiore, produce volumi più elevati di biogas.

Avendo quantificato i volumi di biogas prelevati di volta in volta nel corso dello sviluppo della digestione anaerobica, è possibile calcolare le moli di biogas sviluppato e la conversione della biomassa per ogni trattamento. Le moli totali di carbonio del substrato possono essere

“stimate” a partire dai valori di concentrazione di COD totale della miscela prima della digestione anaerobica, mentre le moli di biogas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) vengono calcolate considerando le percentuali di ogni componente all'interno dei volumi di gas prelevato.

È quindi possibile risalire alla quantità effettiva di metano e anidride carbonica prodotta dalle varie digestioni, in modo da avere un confronto ottimale, basato sulle moli, tra le varie digestioni.

Per la stima delle moli di carbonio nel substrato si ipotizza che il contenuto di carbonio corrisponda al 90% del COD del fango, per cui si calcola:

$$moli_C = \frac{COD \cdot 0,9}{32} \cdot \frac{V_{fango}}{1000}$$

dove:

- Il COD è espresso in mg/litro di O_2 ;
- 32 è il PM di O_2 ;
- Il volume del fango è espresso in litri.

Dai volumi prelevati periodicamente nel corso dello sviluppo della digestione anaerobica, si ricavano i volumi (mL) di ogni componente all'interno della miscela di biogas sfruttando le percentuali ottenute dall'analisi al GC-TCD.

$$mL_{\text{O}_2} = \%_{\text{O}_2} \cdot V_{prelievo}$$

$$mL_{\text{N}_2} = \%_{\text{N}_2} \cdot V_{prelievo}$$

$$mL_{\text{CH}_4} = \%_{\text{CH}_4} \cdot V_{prelievo}$$

$$mL_{\text{CO}_2} = \%_{\text{CO}_2} \cdot V_{prelievo}$$

Per ottenere i mL totali prelevati è poi sufficiente sommare i mL di gas ad ogni prelievo. La conversione dal volume in massa è stata effettuata tramite il peso molecolare e la densità dei composti, a 37 °C, temperatura alla quale il biogas si è sviluppato ed è stato campionato.

- Densità $\text{CH}_4 = 6,21 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}^{[41]}$
- Densità $\text{CO}_2 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}^{[42]}$

$$moli = \frac{mL \cdot densità}{PM}$$

In Figura 5.4 vengono riportate le moli di CH_4 sviluppate e prelevate durante la digestione. Come si può vedere, la digestione che produce maggiori moli di metano è quella del fango Primario-inoculo Primario, che fornisce anche il biogas qualitativamente migliore, nonostante i volumi non siano elevati come quelli per il fango Secondario-inoculo Secondario. Ovviamente si riscontra che le moli sono maggiori nelle prime due settimane, mentre per i fanghi inoculati con l'inoculo Secondario sono maggiori nelle seconde due settimane.

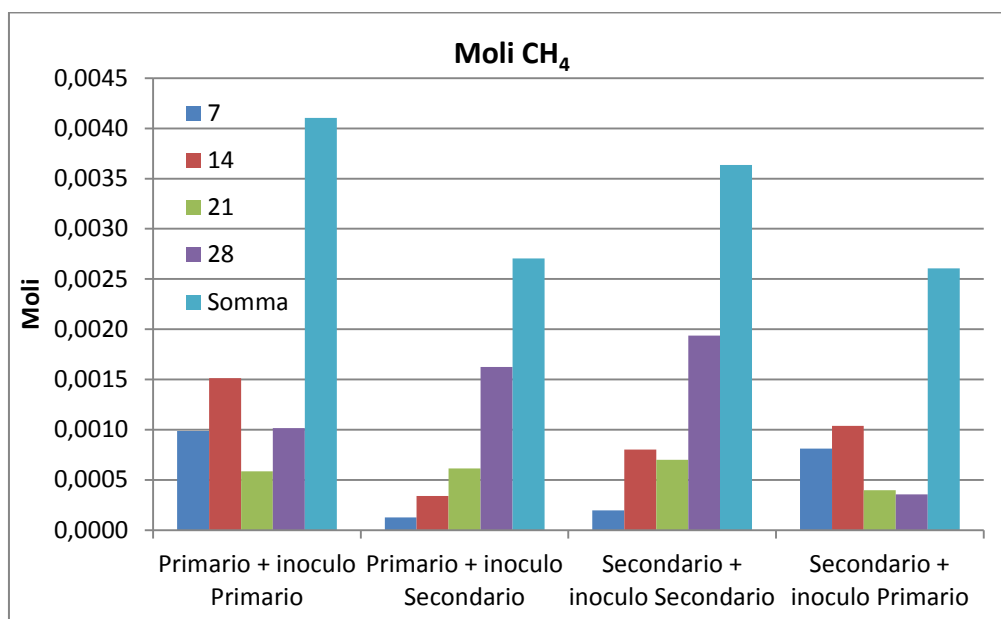


Figura 5.4. Moli di metano prelevate e loro somma durante la digestione dei fanghi Primario e Secondario con i diversi inoculi

Osservando le moli prodotte dal fango Secondario-inoculo Secondario, si nota che comunque il fatto di produrre maggiori volumi di biogas compensa in parte il fatto di avere un gas più povero in metano (rapporto CH_4/CO_2 minore) e risulta quindi che alla fine la somma delle moli di metano prelevate non si discosti molto da quella derivante dal fango Primario-inoculo Primario, anche se è leggermente minore. Questo recupero è evidente soprattutto grazie alle elevate quantità di moli sviluppate durante l'ultima settimana di digestione.

Infine si nota come le miscele dei due fanghi con gli inoculi diversi (Primario-inoculo Secondario e Secondario-inoculo Primario) porti ad avere risultati, per quanto riguarda il totale di moli sviluppate, pressoché identici, non fornendo nessun vantaggio dal fatto di miscelare due fanghi con caratteristiche diverse, ma anzi portando a quantitativi minori rispetto agli altri due campioni.

Di seguito (Figura 5.5) viene riportato il grafico della conversione delle moli di carbonio, ricavabili dai valori di COD delle matrici di partenza, in biogas, ovvero in metano e anidride carbonica. In questo modo si potrà valutare quanto della materia di partenza viene consumata durante la digestione anaerobica.

Si deve tenere presente che la conversione sotto riportata non esprime la vera conversione della biomassa, perché le moli di gas prese in considerazione sono soltanto quelle prelevate e analizzate al gas cromatografo. Invece durante tutta la digestione è sempre presente una certa quantità di biogas nella testa del bioreattore (che varia a seconda della pressione interna), che non viene prelevata e che quindi non può essere stimata.

$$Conversione (\%) = \frac{moli_{biogas}}{moli_C} \cdot 100$$

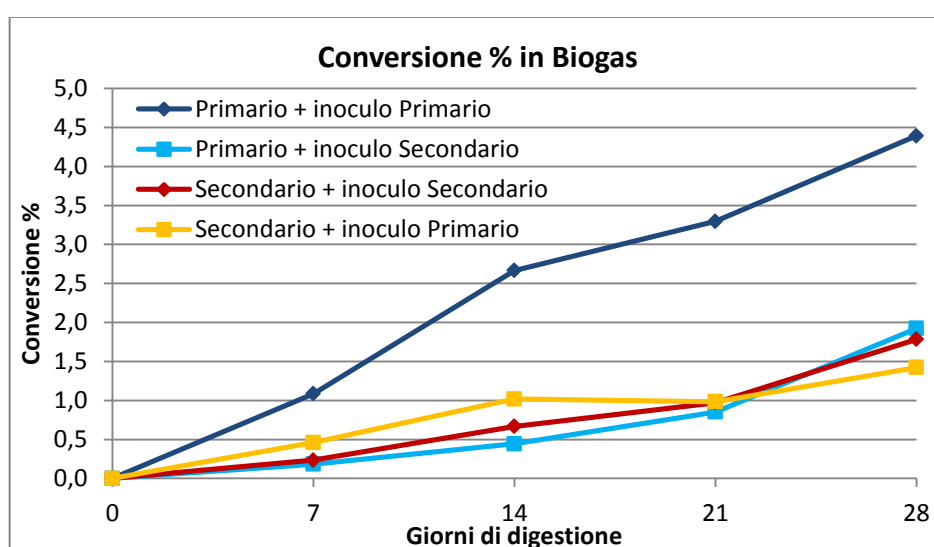


Figura 5.5. Andamento della conversione percentuale del contenuto organico in biogas ($CH_4 + CO_2$)

Il processo che ha portato ad una conversione maggiore è quello del fango Primario-inoculo Primario, che raggiunge la conversione del 4,9%. Gli altri campioni si assestano intorno ad una conversione del 2,5-2%. Quindi il fango Secondario, che ha un maggiore contenuto di sostanza organica, e nonostante produca una quantità di moli di metano leggermente inferiore a quelle del fango Primario, ne converte solo una piccola percentuale rispetto a tutte le moli di carbonio presenti nella matrice.

5.2. Conclusioni sullo studio dell'incidenza dell'inoculo sulla digestione anaerobica

Da questa parte di sperimentazione si può concludere che:

- Il tentativo di mescolare le due tipologie di fanghi con inoculi con caratteristiche diverse non ha portato a risultati ottimali. In realtà risulta che la combinazione migliore avviene quando al fango viene aggiunto un inoculo con le caratteristiche a lui più simili possibili, ovvero un inoculo di sedimentazione primaria per il fango Primario e un inoculo di sedimentazione secondaria, post ossidazione biologica, per il fango Secondario.
- La quantità di moli maggiore viene prodotta dalla matrice fango Primario-inoculo Primario.

6. Seconda fase: pretrattamenti fanghi e digestione anaerobica

Le due matrici fangose, il fango Primario e il fango Secondario, sono caratterizzate dalla presenza di differenti sostanze bio-refrattarie, ovvero sostanze che i microrganismi adibiti alla digestione anaerobica non sono in grado di metabolizzare efficacemente e in tempi rapidi. I due fanghi, essendo di due tipologie differenti, sono caratterizzati da sostanze bio-refrattarie di diverso genere:

- Il fango Primario è caratterizzato dalla presenza di tannini naturali (idrolizzabili o condensati), ma anche sintetici. Oltre al carattere marcatamente bio-refrattario, i tannini risultano inibenti a causa di numerosi fattori, quali dimensioni delle molecole, solubilità in acqua e natura dei gruppi funzionali.^[43]
- Nel fango Secondario, invece, le sostanze bio-refrattarie vengono identificate con i fiocchi sedimentabili, costituiti da materia organica e batteri. I residui cellulari che formano i fiocchi contengono al loro interno una certa quantità di sostanze organiche solubili (ovvero un ottimo substrato per la produzione di biogas tramite digestione anaerobica), che però non possono essere aggredite dai microrganismi presenti nel fango, a causa della barriera cellulare che si pone come ostacolo tra di essi e tali sostanze.

Tenendo conto della presenza di sostanze bio-refrattarie nella matrice, il fango Primario derivante dai reflui delle aziende che utilizzano la concia al vegetale, è stato preso in considerazione lo studio di varie forme di pretrattamento del fango, che siano in grado di demolire e “semplificare” tali composti, in particolare i tannini naturali e sintetici, per renderli così più accessibili alle componenti microbiche dell’inoculo di digestione anaerobica, e quindi più “biodisponibili”.

Dopo lo studio per trovare i pretrattamenti idonei a questo particolare scopo, il fango è stato sottoposto a diversi tipi di pretrattamento, a cui è seguita una fase di caratterizzazione per verificare quale metodo sia risultato il più efficace nella solubilizzazione della materia organica.

Anche sul fango Secondario è stato effettuato uno studio dei pretrattamenti adatti alla demolizione delle componenti ostacolanti la digestione anaerobica. In questo caso

l'obiettivo è la lisi della barriera cellulare che racchiude le sostanze solubili e che quindi non sono accessibili direttamente ai microrganismi coinvolti nel processo digestivo.

Successivamente su i campioni pretrattati sono state effettuate delle digestioni anaerobiche mesofile, in modo da valutare la risposta di ogni pretrattamento al processo fermentativo, in termini soprattutto di qualità e quantità del biogas formato.

Al termine delle digestioni, i campioni sono stati caratterizzati, in modo da integrare le informazioni ricavate dall'analisi del biogas con quelle derivanti dai biodigestati e trovare così un collegamento tra di essi.

6.1. Pretrattamenti del fango Primario

Durante questa fase, sono stati analizzati i processi più adatti alla demolizione dei tannini, per i motivi precedentemente descritti, e delle proteine, essendo anche queste sostanze ad elevato peso molecolare.

Questo studio quindi non prende in considerazione tutti quei processi che vengono solitamente utilizzati per il pretrattamento di reflui biologici civili, in quanto la diversità della matrice di partenza implica un diverso obiettivo. Vengono così esclusi tutti i processi meccanici, quali macinazione, omogeneizzazione ad alta Pressione e uso di ultrasuoni, in quanto ritenuti più adatti alla lisi cellulare che alla demolizione delle macromolecole, come proteine, lipidi, polisaccaridi e tannini.

I processi risultati potenzialmente più idonei sono i seguenti:

- Idrolisi termica acida
- Idrolisi termica basica
- Processo di perossidazione (Fenton)
- Ozonolisi
- Ossidazione con ozono e aria ionizzata (NTP)
- Trattamento enzimatico

6.1.1. Idrolisi Termica Acida e Basica

L'influenza dei trattamenti termochimici sui fanghi e sulle loro caratteristiche finali (COD solubile, percentuale di solidi totali, ecc..) è stata già studiata approfonditamente ed è risultato che questi sono processi idonei per l'idrolisi di peptidi e proteine ^[44], in quanto, grazie alle elevate temperature raggiunte, quest'ultime vanno incontro ad un processo di denaturazione ^[45] che le rende accessibili al processo di digestione anaerobica e portano ad un aumento del COD solubile, con formazione di amminoacidi, acidi grassi volatili e zuccheri semplici, partendo da grosse macromolecole organiche, tra cui anche lipidi e polisaccaridi ^[46]. I risultati di letteratura mostrano, infatti, che vi è un aumento nella resa in metano e nella cinetica di degradazione quando il substrato contiene proteine e polisaccaridi di più basso peso molecolare, rispetto alla digestione anaerobica alimentata con fanghi non pretrattati ^[47].

La temperatura gioca un ruolo determinante nel frazionamento di queste molecole, dato che si verifica una progressiva diminuzione delle dimensioni con l'aumento della temperatura di reazione. ^[47]

Questi trattamenti consistono nel sottoporre il fango ad un processo di idrolisi ad alta temperatura, coadiuvato dalla presenza di un ambiente fortemente acido o alcalino, in quanto si riscontra che queste sostanze agiscano da catalizzatori nell'idrolisi termica delle macromolecole ^[40], portando così ad una solubilizzazione migliore rispetto al solo trattamento termico in condizioni di neutralità.

In questo progetto sono state studiate entrambe le condizioni estreme di pH, per valutare quale potesse essere il processo più efficiente in termini di resa di biogas.

6.1.1.1. Idrolisi acida

Per quanto riguarda il pretrattamento di idrolisi acida, vari studi concordano su quali siano le condizioni ottimali di processo per fanghi a basso contenuto di solidi (ST < 5-6%) ^[44] :

- T = 120°C
- pH = 3, raggiunto con H₂SO₄
- Tempo di reazione = 60 min
- P di vapore saturo = 2.5 bar o maggiori

Le condizioni sperimentali riprodotte in laboratorio nel presente lavoro di tesi non rispecchiano quelle ottimali trovate, in quanto non eravamo dotati di un sistema per mantenere una pressione certa. Le effettive condizioni operative utilizzate in laboratorio sono riportate in Tabella 6.2 e descritte in Allegato F.

Tabella 6.1. Condizioni utilizzate per il pretrattamento di idrolisi acida

Idrolisi acida	
T (°C)	105
pH	3
Tempo di reazione (min)	60
H₂SO₄ (% p/p)	0,5
Ca(OH)₂ (g/L)	1,3

Terminata la reazione è fondamentale basificare il campione, per riportare il pH nell'intervallo 6-8, condizione necessaria per la successiva digestione anaerobica affinché non si abbia inibizione degli agenti microbici. Come agente basificante è stato utilizzato Ca(OH)₂ in polvere.

6.1.1.2. Idrolisi Basica

Il processo di idrolisi basica è stato preso in considerazione come alternativa al processo di idrolisi acida per cercare di limitare alcuni evidenti svantaggi, come la corrosione, la necessità di un successiva neutralizzazione, la solubilizzazione di metalli pesanti e fosfati ecc..^[48].

È risultato inoltre che la temperatura ottimale per il processo di idrolisi basica (100 °C) sia leggermente inferiore a quella necessaria per l'idrolisi acida^[40], comportando quindi ulteriori possibili risparmi in termini economici.

L'apparecchiatura utilizzata per questo trattamento è identica a quella usata in precedenza e viene descritta in Allegato F. Sono già presenti alcune ricerche che hanno studiato le condizioni ottimali per il trattamento, soprattutto per quanto riguarda pH e agente alcalino da utilizzare, trovando la migliore efficienza con pH 10 (oltre il quale non sia ha nessun evidente vantaggio) e Ca(OH)₂, soprattutto per quanto riguarda la diminuzione del volume di fango trattato^[48].

Anche in questo caso, è necessario un processo di neutralizzazione (effettuato con H₂SO₄ al 96%) prima di poter sottoporre il fango trattato alla digestione anaerobica. In Tabella 6.2 sono riportate le condizioni operative adottate.

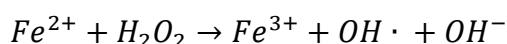
Tabella 6.2. Condizioni utilizzate per i pretrattamenti di idrolisi acida e idrolisi basica

Idrolisi basica	
T (°C)	105
pH	10
Tempo di reazione (min)	60
H ₂ SO ₄ (% p/p)	-
Ca(OH) ₂ (g/L)	3

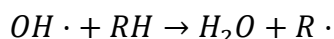
6.1.2. Processo di Perossidazione (Fenton)

Il processo di perossidazione viene presentato da vari ricercatori come uno dei pretrattamenti più efficaci per i fanghi derivati dagli impianti di depurazione. Viene infatti riportato che il trattamento dei fanghi tramite perossidazione in condizioni ambiente fornisca una maggiore efficienza in termini di degradazione delle proteine e dei polisaccaridi rispetto al trattamento di idrolisi acida^[40].

Il processo ossidativo messo in atto, ovvero tramite l'attivazione di H₂O₂ con sali di Fe(II) in quantità catalitiche, è noto come la reazione di Fenton. Questa causa la dissociazione dell'ossidante e la formazione di specie radicaliche idrossiliche altamente reattive, che attaccano gli inquinanti organici.



Infatti, i radicali ossidrilici possono attaccare i composti organici (RH) strappando protoni e producendo così radicali R· che sono fortemente reattivi e soggetti a ulteriori ossidazioni:



Si può notare come questo processo sia una vera e propria ossidazione, al contrario delle idrolisi precedentemente descritte, che avevano lo scopo più mirato di rompere i legami peptidici lungo le catene delle proteine per portare a molecole a più basso peso molecolare. Di conseguenza, se in questo caso la concentrazione dei reagenti non viene limitata e il trattamento viene continuato a lungo, i composti organici possono essere completamente convertiti a CO₂, H₂O e eventuali sali inorganici (derivati da composti sostituiti), portando così ad una diminuzione del contenuto organico e abbassando il potenziale metanigeno del fango^[49]. Per questo è necessario utilizzare basse concentrazioni di questi reattivi. Nella

sperimentazione di laboratorio è stato scelto di usare una concentrazione di H_2O_2 di 500 ppm e di Fe(II) di 50 ppm.

È importante sottolineare il fatto che questo processo può essere condotto intorno ai 30°C , avendo così notevoli vantaggi sulla gestione dell'impianto, non dovendo tenere sotto controllo temperatura e pressione, ma considerando solo l'accorgimento di mantenere il sistema sotto agitazione. D'altra parte, però, le condizioni migliori per effettuare questo processo richiedono la presenza di un pH decisamente acido, raggiunto con H_2SO_4 concentrato ^[40]. La successiva neutralizzazione del campione pretrattato è stata effettuata anche in questo caso con Ca(OH)_2 . La procedura operativa viene descritta in Allegato F. In Tabella 6.3 sono riportate le condizioni operative di pretrattamento.

Tabella 6.3. Condizioni operative del processo Fenton

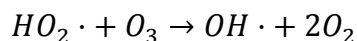
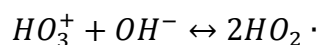
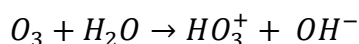
	Fenton
T ($^\circ\text{C}$)	30
pH	3,5
H_2O_2 30% (%p/p)	0,09
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	0,25
H_2SO_4 (%p/p)	0,4
Ca(OH)_2 (g/L)	2

6.1.3. Ozonolisi

Gli effluenti derivati dall'industria della concia contengono composti derivati dalla pelle e dai peli, ma anche composti chimici utilizzati nel processo di concia. Tra questi, nel caso della concia al vegetale, troviamo i tannini, sia naturali (come polifenoli) che sintetici (polimeri aromatici solfonati, derivati dal trattamento di sostanze come cresoli, fenoli, naftaleni con formaldeide e acido solforico) ^[50].

Questi composti non sono completamente assorbiti dalla pelle durante il processo conciante e rimangono quindi in parte negli effluenti, ma data la loro natura sono difficilmente degradabili con i classici trattamenti biologici ed oltretutto alcuni risultano anche dannosi per i microorganismi presenti nei fanghi attivi ^[51]. Sono quindi stati studiati alcuni metodi alternativi e tra questi il processo di ossidazione tramite l'uso di ozono è risultata un'opzione praticabile, in quanto è stato ipotizzato che le macromolecole polifenoliche siano suscettibili all'attacco di agenti elettrofili come l'ozono ^[52].

La decomposizione dell'ozono in soluzioni acquose porta alla formazione di radicali perossidi $HO_2\cdot$ che successivamente danno radicali idrossilici $OH\cdot$ [50]:



Questi radicali vanno poi ad interagire con le macromolecole portando alla loro ossidazione. L'ozono è in grado di degradare le molecole organiche che risultano recalcitranti al processo di digestione anaerobica ma, di contro, può ossidare rapidamente le molecole normalmente utilizzate dai microrganismi metanigeni, per cui occorre ottimizzare in maniera particolarmente accurata il trattamento e adattarlo alla specifica tipologia di fango da trattare, al fine di rendere veramente produttivo il pretrattamento stesso [8].

Per valutare quali siano le migliori condizioni di reazione, la prova è stata condotta con due metodiche diverse, ovvero mantenendo il campione sotto flusso di ozono per 1 ora e per 2 ore, in modo così da valutare se tempi di reazione più lunghi portano ad un'ossidazione maggiore del campione e quindi perdita di contenuto organico o se 1 ora sia un tempo sufficiente per avere un'adeguata degradazione dei tannini. Le condizioni operative sono riportate in Tabella 6.4 e descritte in Allegato F.

Alcuni vantaggi da considerare in questo processo sono che può essere condotto a temperatura e pressione ambiente e non c'è necessità di modificare il pH iniziale (visto che la condizione ottimale di reazione si ha a pH 7 [50]) ma, dato che a fine reazione il pH del campione è risultato leggermente più alto di quello di partenza, è necessario sempre un controllo e una correzione del pH con qualche goccia di H_2SO_4 96% fino a pH circa 7.

Tabella 6.4. Condizioni operative per i trattamenti con ozono

	Ozono 1h	Ozono 2h
T (°C)	Amb	Amb
pH iniziale	7	7
Flusso di ozono (LPM)	1	1
Tempo di reazione (h)	1	2
pH finale	8,3	8,5

6.1.4. Ossidazione con aria ionizzata (trattamento NTP)

Questo processo consiste nel trattare il campione con una particolare tecnologia che permette di far gorgogliare al suo interno “aria ionizzata”, una miscela di ROS (*Reactive Oxygen Species*) e basse percentuali di ozono, prodotti mediante la tecnologia del *Non Thermal Plasma* - NTP, per valutare se c'è un potenziamento della degradazione delle macromolecole. I concetti teorici su cui si basa questo processo sono gli stessi del pretrattamento precedente.

Anche in questo caso è stato valutato l'effetto del tempo di reazione sulla degradazione del campione, trattando quindi sia per 1 ora che per 2 ore. Le condizioni operative sono riassunte in Tabella 6.5 e descritte in Allegato F. Come per il pretrattamento precedente il pH finale si è leggermente alzato e quindi deve essere riportato a neutralità con H₂SO₄ 96%.

Tabella 6.5. Condizioni operative per il trattamento NTP

	NTP 1h	NTP 2h
T (°C)	Amb	Amb
pH iniziale	7	7
Flusso (LPM)	1	1
Tempo di reazione (h)	1	2
Frequenza (Hz)	150	150
Voltaggio (V)	3.200	3.200
pH finale	8,0	8,2

6.1.5. Trattamento enzimatico

Gli enzimi sono catalizzatori versatili con un numero crescente di applicazioni nel campo delle biotecnologie. Le loro proprietà li rendono anche particolarmente interessanti per i trattamenti di reflui e inquinanti, in quanto il loro utilizzo può essere correlato ad una riduzione del consumo di energia e/o di prodotti chimici, con conseguenti benefici ambientali.

Gli enzimi hanno il vantaggio di catalizzare specifiche reazioni e solitamente reagiscono in condizioni di pH, temperatura, solventi e forza ionica moderate; inoltre la loro specificità preclude la formazione di reazioni indesiderate (come eventualmente potrebbero generarsi nei convenzionali processi chimici) che potrebbero portare ad ulteriori trattamenti e quindi ad un aumento esponenziale dei costi; possono quindi rappresentare un metodo promettente per la rimozione selettiva degli inquinanti dalle acque di scarico^[53].

Di conseguenza negli ultimi anni sono stati effettuati diversi studi sulla possibilità di pretrattare i fanghi di depurazione con metodi enzimatici e i risultati hanno indicato che l'aggiunta di enzimi potrebbe condurre a un significativo aumento della resa in metano durante il successivo processo di digestione anaerobica^[54].

Tra i vari enzimi a disposizione, quelli più adatti allo scopo prefissato sono quelli che reagiscono specificamente con i tannini o polifenoli e con le proteine.

Per i primi, sono particolarmente adatti gli enzimi appartenenti alla classe delle tannasi, enzimi idrolitici che sono coinvolti nella modifica di complessi tannini, in quanto trasformano l'acido tannico, il metil e etil gallato, l'n-propilgallato e l'isoamil gallato in acido gallico e glucosio. Questo enzima può essere ottenuto da piante, animali e microbi ed è commercialmente prodotto da funghi filamentosi, in particolare *Aspergillus sp.*, in colture sommerse. Più in generale, per la degradazione di composti polifenolici possono essere usati enzimi ossidoriduttasi, come laccasi (un gruppo di proteine multi-rame capace di ossidare composti fenolici e non fenolici, particolarmente adatti per la degradazione della lignina), tirosinasi e perossidasi, enzimi in grado di ossidare una grande varietà di composti fenolici^[53].

Per la degradazione delle proteine sono richiesti invece enzimi in grado di attaccare il legame peptidico che unisce tra di loro i vari amminoacidi, ovvero enzimi come proteasi, peptidasi o proteinasi, capaci di catalizzare reazioni proteolitiche.^[53] Numerose proteasi sono commercialmente disponibili e utilizzate in vari ambienti, tra i quali anche quello nell'industria conciaria, durante la prima fase di depilazione delle pelli.

Nel presente lavoro di tesi è stato scelto di utilizzare un enzima proteasi commercialmente disponibile, *OROPON® R*, un macerante classico per pelli pregiate, basato su una miscela di enzimi pancreatici e attivo tra pH 7,5 e 8,5.

L'enzima ha 900 unità enzimatiche (una unità enzimatica, U, è la quantità di enzima che catalizza la conversione di 1 micromole di substrato in un minuto) e ha un'attività proteolitica di 1.300 Lohlein Volhard Units.

Nel presente lavoro sperimentale, si sono voluti studiare gli effetti del pH e della concentrazione dell'enzima sul processo di demolizioni delle proteine. In Tabella 6.6 sono riportate le condizioni operative di prova indagate.

Tabella 6.6. Condizioni operative dei vari trattamenti enzimatici

	Enzima 1%	Enzima 0,5% pH 8	Enzima 1% pH 8	Enzima 2% pH 8
T (°C)	Amb	Amb	Amb	Amb
pH pretrattamento	7	8	8	8
Ca(OH)₂ (g/L)	-	0,2	0,2	0,2
Conc enzima (%)	1	0,5	1	2
Tempo di reazione (h)	5	5	5	5

Come nei pretrattamenti precedenti, una volta terminata la reazione enzimatica, il pH è stato riportato a 7, mediante l'uso di H₂SO₄ 96%. Il pretrattamento è durato 5 ore per tutti i campioni.

6.2. Caratterizzazione post-trattamento del fango Primario

I campioni di fango Primario diversamente pretrattati sono stati caratterizzati per valutare l'effetto della solubilizzazione della materia organica e la degradazione delle macromolecole.

Di seguito (Tabella 6.7) vengono riportati i parametri riguardanti i campioni più significativi, e che daranno i risultati migliori nella prima settimana di digestione (si veda par. 6.3).

I pretrattamenti rappresentati sono quelli di idrolisi acida, idrolisi basica, ozono 1h e NTP 1h. Di seguito viene mostrato il confronto con i parametri del fango non pretrattato (Bianco).

Tabella 6.7. Parametri dei fanghi pretrattati

	Bianco	Idrolisi acida	Idrolisi basica	Ozono 1h	NTP 1h
COD tot (mg/L O₂)	44.200	16.456	40.100	41.475	17.550
COD sol (mg/L O₂)	4.843	4.712	5.492	4.770	4.792
COD_s/COD_t (%)	11	29	14	12	27
Polifenoli TOT (mg/L)	3.225	883	3.710	5.008	1.917
BOD₅ (mg/L O₂)	8.468	4.516	9.410	10.537	5.683

I metodi analitici utilizzati sono riportati in Allegato G.

In tutti i casi, il COD totale diminuisce dopo il pretrattamento, leggermente nel caso dell'idrolisi basica e dell'ozonolisi, molto nel caso dell'idrolisi acida e NTP. Il fatto che il contenuto organico diminuisca è un fatto negativo, in quanto significa che c'è una minore disponibilità di carbonio organico per i microrganismi coinvolti nella digestione anaerobica.

Per valutare la variazione di COD solubile associata a ciascuna tipologia di pretrattamento può essere efficace osservare il rapporto COD_s/COD_t.

Dopo tutti i pretrattamenti questo rapporto è aumentato e ciò può essere dovuto a due diversi effetti: ad un aumento del COD solubile o ad una diminuzione del COD totale (a scapito del COD insolubile).

Nei pretrattamenti di idrolisi acida e NTP, il rapporto percentuale COD_s/COD_t è decisamente elevato (29 e 27%), ma questo è dovuto, più che all'aumento di COD solubile, alla drastica diminuzione di COD totale.

In seguito al pretrattamento con ozono invece si osserva che non vi è stata significativa variazione né di COD totale, né di COD solubile.

Dopo il pretrattamento di idrolisi basica invece il COD solubile è aumentato, mantenendo una quantità di contenuto organico paragonabile a quella di partenza, segno quindi che non è andato perso del substrato per la digestione durante il pretrattamento, ma che invece è stato reso in parte più disponibile.

È stata effettuata l'analisi Folin – Ciocalteau sui campioni pretrattati, così da determinare la concentrazione di polifenoli all'interno delle matrici. In questo modo si può valutare che effetto hanno avuto i pretrattamenti su composti come tannini. Diversamente da quanto riportato in letteratura, il trattamento di ozonolisi non sembra incidere sulla concentrazione dei polifenoli, mentre quello che sembra ridurre maggiormente la loro concentrazione è quello di idrolisi basica.

Osservando i valori di BOD_5 si nota che i campioni che hanno la maggiore quantità di sostanza biodegradabile (anche se aerobicamente) sono quelli successivi ai trattamenti di idrolisi basica e ozonolisi, dato che hanno valori leggermente maggiori del bianco. Più basso è invece quelli riguardanti l'idrolisi acida. Deve essere tenuta comunque in considerazione la diversità dei due meccanismi (aerobico/anaerobico): si può sfruttare l'informazione del BOD come una stima della quantità di sostanza biodegradabile, ma non si può assumere a priori che le risposte fornite da questa analisi siano concordanti con quelle che si andranno ad ottenere con la digestione anaerobica dei fanghi pretrattati.

6.3. Digestione anaerobica dei fanghi Primari pretrattati

Tutti i campioni di fango Primario pretrattati sono stati sottoposti alla digestione anaerobica, nelle medesime condizioni operative, ovvero:

- Aggiunta di un inculo mesofilo in rapporto 1:3 con il fango pretrattato
- Conduzione di un processo anaerobico mesofilo in camera termostatica a 37°C
- pH 7
- Reattore ermetico anaerobico di volume fisso e costante
- Processo di digestione della durata di 28 giorni

Il biogas prodotto è stato analizzato ad intervalli costanti di 7 giorni tramite analisi GC-TCD.

L'ambiente anaerobico è stato realizzato tramite il gorgogliamento di azoto nel reattore prima del processo di digestione.

I campioni sottoposti alla prova sono riassunti in Tabella 6.8. Viene riferito con "Bianco" il campione che non ha subito alcun pretrattamento, utilizzato come confronto per valutare un possibile miglioramento della digestione anaerobica in seguito al pretrattamento.

Tabella 6.8. Pretrattamenti effettuati e poi sottoposti a digestione anaerobica

Bianco
Idrolisi acida
Idrolisi basica
Fenton
Ozono 1h
Ozono 2h
NTP 1h
NTP 2h
Enzimi 1%
Enzimi 0,5% pH 8
Enzimi 1% pH 8
Enzimi 2% pH 8

Ogni pretrattamento è stato effettuato in triplo, con una quantità di fango pari a 150 mL. Dopo l'aggiunta di 50 mL di inculo (anche in questo caso fango di supero del trattamento biologico adattato alla digestione mesofila), il fango pretrattato è stato posto in un bioreattore nel quale viene effettuato il processo di digestione, costituito da un recipiente di vetro con tappo a vite sul quale è stato installato un setto per il campionamento del biogas da analizzare. Al termine della fermentazione, il digestato è stato caratterizzato, per

permettere il confronto con le caratteristiche del fango prima della digestione e con le caratteristiche del biogas sviluppato dal processo fermentativo.

6.3.1. Analisi qualitativa del biogas

In Figura 6.1 viene riportata l'evoluzione nel tempo della concentrazione percentuale del metano all'interno del biogas sviluppato. In Tabella 6.9 invece viene riportato CH_4/CO_2 nel biogas sviluppato durante la digestione.

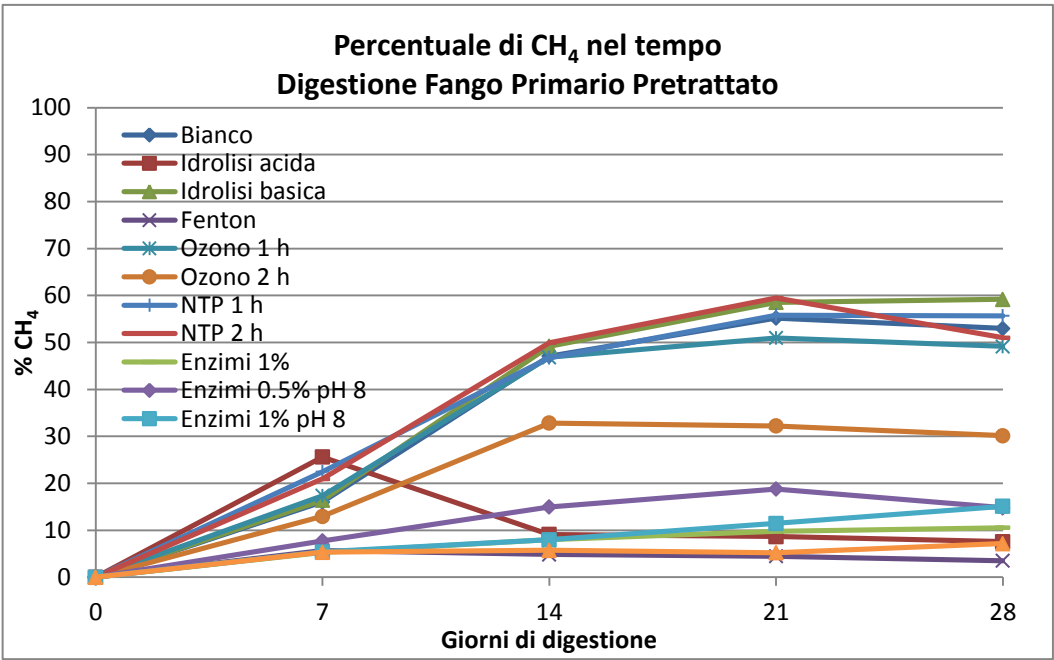


Figura 6.1. Andamento della percentuale di metano nel gas durante la digestione anaerobica

Tabella 6.9. Andamento del rapporto CH_4/CO_2 durante la digestione anaerobica

	CH_4/CO_2			
	Giorni di digestione			
	7	14	21	28
Bianco	2	4	3	3
Idrolisi acida	146	0	0	0
Idrolisi basica	2	3	3	3
Fenton	0,4	0,2	0,2	0,1
Ozono 1 h	2	4	4	4
Ozono 2 h	2	4	4	4
NTP 1 h	2	3	3	3
NTP 2 h	2	4	4	3
Enzimi 1%	1	1	1	1
Enzimi 0.5% pH 8	1	1	2	1
Enzimi 1% pH 8	1	1	1	1
Enzimi 2% pH 8	1	1	1	1

Le osservazioni principali che possono essere fatte sono le seguenti:

- La percentuale di CH_4 tende solitamente a crescere con il passare del tempo per poi mantenersi costante ad una determinata concentrazione dopo i 21 giorni di digestione
- Nel caso del pretrattamento con idrolisi acida, dopo 7 giorni di digestione anaerobica il fango fornisce un biogas più ricco in metano rispetto agli altri campioni, ma nelle settimane successive si ha una drastica diminuzione della percentuale di CH_4 nel biogas. In questo caso quindi si è avuto un incremento della cinetica di reazione nella prima settimana rispetto a tutti gli altri campioni, ma poi l'andamento non si è mantenuto tale, probabilmente a causa di fenomeni che hanno portato ad un'inibizione del processo di digestione.
- Alcuni pretrattamenti hanno avuto un effetto positivo sulle qualità del biogas, in quanto si è avuto un leggero incremento della concentrazione di metano nei campioni trattati rispetto a quello non trattato (Bianco); questo si verifica ad esempio nel caso del trattamento di idrolisi basica e dei trattamenti NTP, sia di 1 ora che di 2 ore.

Si può notare come il processo NTP più prolungato fornisca un biogas leggermente migliore rispetto a quello di una sola ora, dimostrazione che il processo degradativo del fango era ancora in atto quando il pretrattamento è stato fermato. Va tenuto conto però anche del fatto che le differenze in % di metano sono veramente minime e che quindi potrebbe non essere vantaggioso mantenere il processo in esecuzione per tempi più lunghi, traendone solo un piccolo vantaggio (3% di metano in più, oltre al fatto che al ventottesimo giorno si ha un % anche più bassa).

Dal grafico si osserva che, rispetto al Bianco, con i trattamenti di idrolisi basica e NTP si ha nel biogas una percentuale di metano che aumenta dell'1-6% in più.

- Altri trattamenti sono stati addirittura deleteri per il fango trattato, dato che hanno portato ad un biogas con % CH_4 decisamente inferiore al bianco:
 - Il processo di perossidazione (Fenton) ha dato i risultati peggiori, si suppone dovuti al fatto che l'ossidazione spinta del fango abbia di fatto consumato il

contenuto organico destinato a essere successivamente digerito anaerobicamente, diminuendo così drasticamente il potenziale metanigeno.

- Analogamente anche i pretrattamenti enzimatici hanno fornito un biogas con bassissime percentuali di metano. Evidentemente i trattamenti non hanno avuto l'effetto sperato, anzi l'aggiunta di enzimi pare avere un effetto inibente sui microorganismi coinvolti nel processo di digestione. Si nota infatti come all'aumentare della loro concentrazione si abbia una diminuzione della % di metano, differenza piuttosto evidente al ventunesimo giorni di fermentazione. Si può osservare come invece la variazione di pH, a parità di concentrazione dell'enzima, non abbia alcun effetto significativo sulla produzione di metano. Si deve considerare però che la differenza di pH delle prove di pretrattamento non è molto drastica, passando da pH 7 a pH 8 (condizione richiesta affinché l'enzima rimanga attivo).
- Il trattamento con ozono, se mantenuto per un breve periodo, non altera in modo particolare il processo fermentativo. Infatti il pretrattamento della durata di 1 h fornisce % di metano pressoché identiche a quelle del Bianco, mentre il trattamento prolungato fino a 2 h porta ad una diminuzione di metano, dovuta all'ossidazione del contenuto organico del fango. È chiaro quindi che, come nel caso del pretrattamento Fenton, anche questo processo ossidativo vada a diminuire il potenziale metanigeno del fango.

6.3.2. Analisi quantitativa del biogas

Oltre che dal punto di vista qualitativo, il biogas è stato analizzato anche dal punto di vista quantitativo, dato che un processo veramente efficiente dovrebbe fornire un biogas particolarmente ricco in metano, ma anche in quantità abbastanza elevate, in modo da poter essere usato come gas combustibile. Per questo in Figura 6.2 vengono riportati i volumi di gas sviluppati da ciascun reattore di prova.

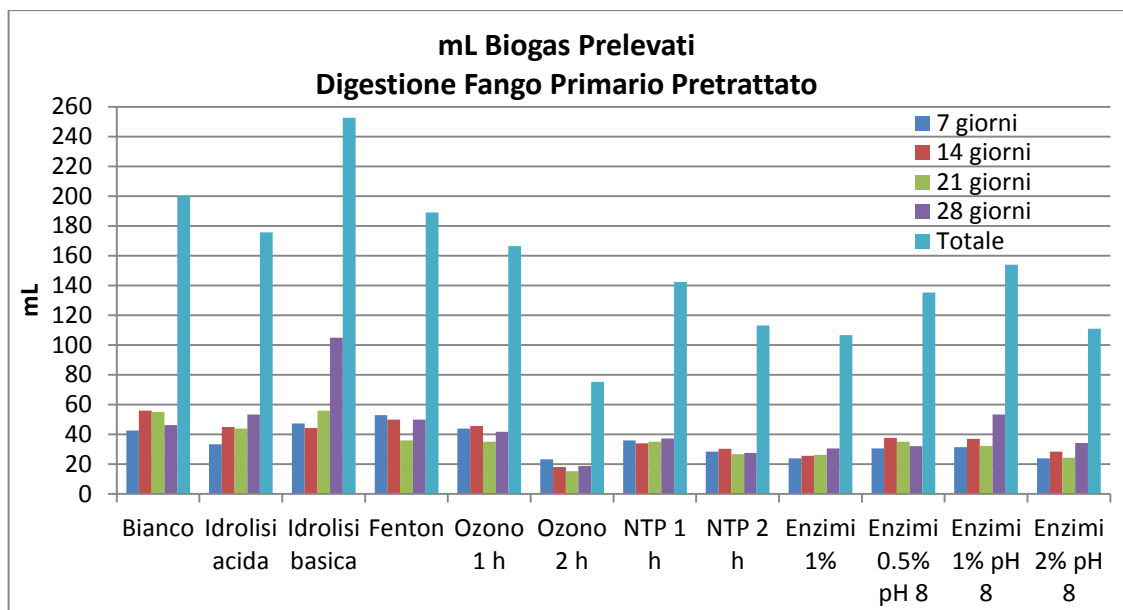


Figura 6.2. Volumi di biogas prelevati dalle digestioni di fanghi Primari pretrattati

Come si può notare, il miglior pretrattamento in termini di maggiore produzione di biogas risulta quello di idrolisi basica: in questo modo si ottiene un biogas quantitativamente e qualitativamente migliore. Soprattutto dal ventunesimo al ventottesimo giorno la quantità di gas sviluppata è decisamente maggiore rispetto a tutti gli altri trattamenti.

Il trattamento NTP, pur avendo un biogas particolarmente ricco in metano, ne sviluppa molto poco, addirittura in quantità decisamente minori rispetto al fango non trattato.

Il processo Fenton sviluppa molto biogas ma è ricco più di anidride carbonica che di metano (vedi confronto con Tabella 6.9), quindi poco interessante come fonte combustibile. Lo stesso discorso vale per il pretrattamento di idrolisi acida, che dà discrete quantità di biogas, ma ricco in CO_2 , soprattutto dal settimo giorno in poi.

Si osservi inoltre come i trattamenti di ozonolisi e NTP durati 2 ore danno minori quantità di biogas rispetto a quelli di 1 ora, a conferma del fatto che il carbonio potenzialmente convertibile in metano viene in parte consumato durante il pretrattamento ossidativo.

Per ciascuna delle prove condotte, sono state calcolate le moli di biogas sviluppato e la conversione della biomassa per ogni trattamento. Tali dati sono riportati in Figura 6.3 e Figura 6.4.

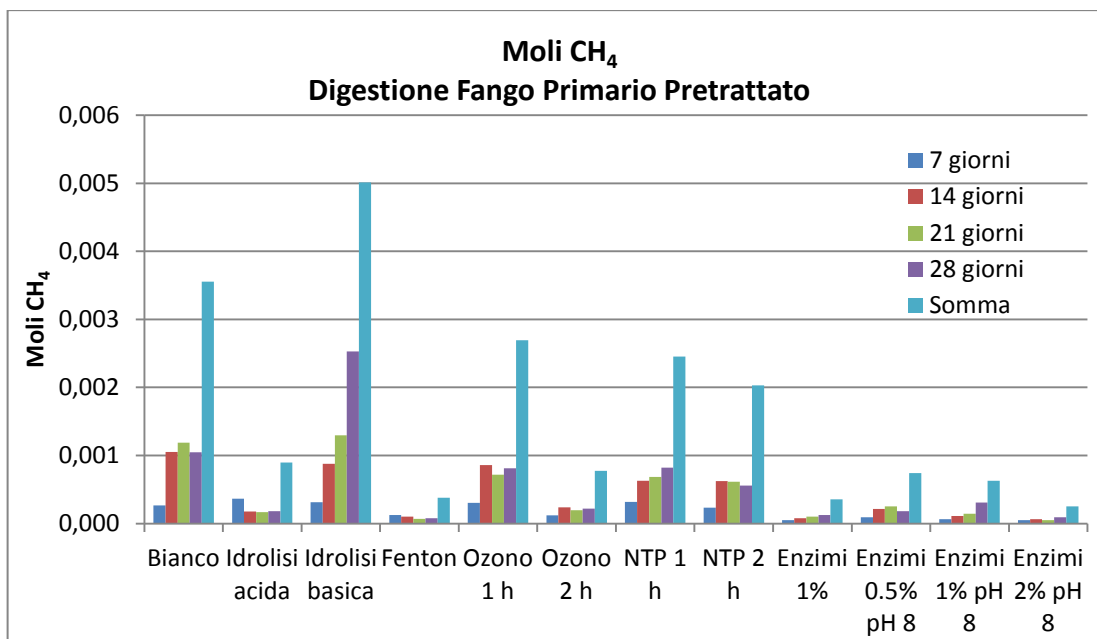


Figura 6.3. Moli di metano prelevate durante la digestione dei fanghi Primari pretrattati

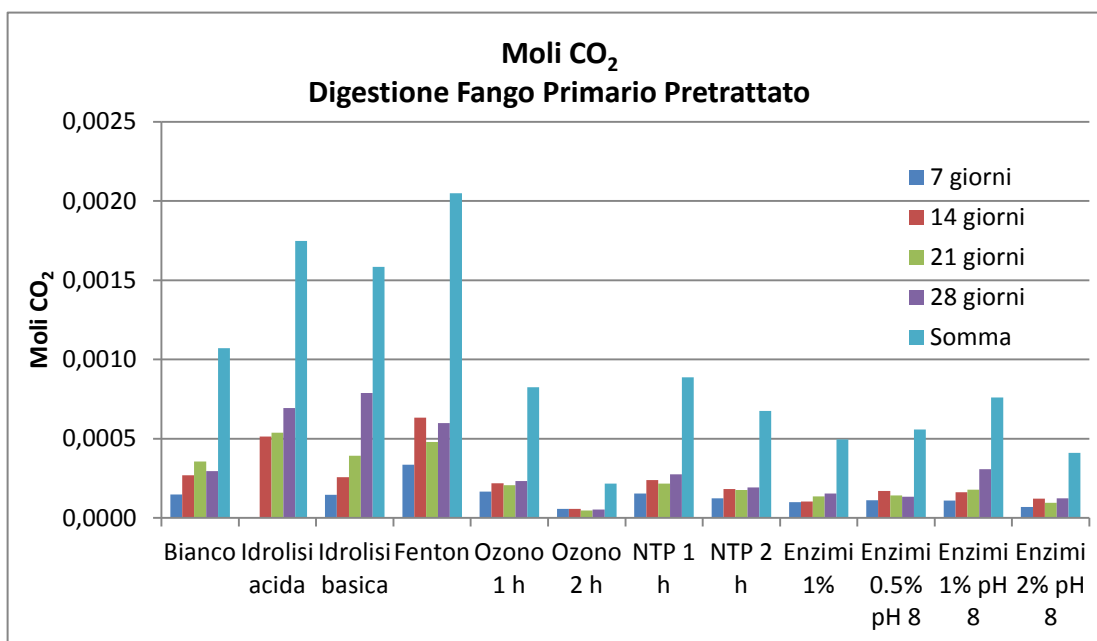


Figura 6.4. Moli di anidride carbonica prelevate durante la digestione dei fanghi Primari pretrattati

Come si può notare, le moli di biogas sviluppate tendono ad aumentare con il passare del tempo, fino poi a livellarsi ad una certa quantità tra il ventunesimo e ventottesimo giorno di digestione. Questo andamento va a confermare quanto mostrato in Figura 6.1 (%CH₄ nel biogas), mettendo in evidenza ancora una volta come il pretrattamento migliore sia quello di idrolisi basica, dato che fornisce una quantità di moli di metano decisamente superiore a tutti gli altri processi. Da notare che in questo trattamento le moli di metano tendono ad

aumentare notevolmente dal ventunesimo al ventottesimo giorno, segno che la conversione del substrato organico non è rallentata come in generale negli altri casi ma vi è ancora la possibilità di sviluppare discrete quantità di biogas.

Dalla sperimentazione condotta sono emersi alcuni limiti del sistema di reazione messo in atto; infatti i bioreattori dovrebbero essere chiusi ermeticamente con il tappo a vite, ma la presenza di piccole quantità di ossigeno (solitamente 1-2% di O_2 nel biogas sviluppato) indica che un po' di aria è entrata nel sistema, portando quindi anche ad una diminuzione del rapporto percentuale di metano. Inoltre è lecito supporre che come sia entrata aria nel reattore, sia potuto anche uscire del biogas, dato che si trovava all'interno sotto pressione.

Si deve anche considerare che il metodo di prelievo del biogas soffre di alcuni difetti: utilizzando una siringa senza rubinetto a tre vie, anche se viene accuratamente tappata subito dopo il prelievo, è possibile l'entrata di aria all'interno di essa tra il momento del prelievo e quello dell'iniezione nel gascromatografo, dato che il gas prelevato a 37 °C tende a raffreddarsi e contrarsi, favorendo così l'entrata dell'aria.

I risultati sopra proposti quindi sono sicuramente affetti da errore, ma possono essere efficacemente utilizzati per effettuare un confronto fra le varie prove messe in atto, in quanto è ragionevole supporre che tutte siano afflitte in maniera pressoché uguale dagli stessi errori (perdite, entrata di aria, ecc..). Su questi presupposti quindi è possibile valutare quale pretrattamento sia risultato più efficace.

Il calcolo della conversione di contenuto organico presente nel substrato di partenza in biogas è riportato in Tabella 6.10.

Tabella 6.10. Conversioni percentuali del substrato in metano nel tempo

	Giorni di digestione			
	7	14	21	28
Bianco	0,16%	0,65%	1,22%	1,73%
Idrolisi acida	0,14%	0,40%	0,66%	0,99%
Idrolisi basica	0,17%	0,59%	1,22%	2,46%
Fenton	0,17%	0,45%	0,65%	0,90%
Ozono 1 h	0,17%	0,58%	0,92%	1,31%
Ozono 2 h	0,07%	0,18%	0,27%	0,37%
NTP 1 h	0,18%	0,50%	0,84%	1,24%
NTP 2 h	0,13%	0,43%	0,73%	1,01%
Enzimi 1%	0,06%	0,12%	0,21%	0,32%
Enzimi 0,5% pH 8	0,08%	0,22%	0,37%	0,48%
Enzimi 1% pH 8	0,07%	0,17%	0,29%	0,52%
Enzimi 2% pH 8	0,04%	0,11%	0,17%	0,25%

Si riscontra che il pretrattamento che ha una conversione più alta a fine digestione rispetto a tutti gli altri processi è quello di idrolisi basica, che raggiunge percentuali del 2,46%. Il campione non pretrattato (Bianco) risulta il secondo valore più alto; mentre i pretrattamenti NTP danno percentuali di conversione relativamente alte nei primi giorni di digestione (0,18% dopo 7 giorni), successivamente però la conversione non aumenta molto e si assesta intorno al 1-1,2%, valori non molto alti se confrontati con quelli dell'idrolisi basica.

I pretrattamenti enzimatici si confermano quelli meno efficienti dal punto di vista di sviluppo di biogas, in quanto le conversioni del substrato rimangono sempre molto basse durante tutto il periodo di digestione anaerobica.

Può essere interessante valutare la selettività del processo digestivo verso la formazione di metano piuttosto che di anidride carbonica. Infatti un biogas con un rapporto CH_4/CO_2 più elevato è sicuramente più efficace in termini di resa energetica rispetto ad uno con rapporto più basso (Tabella 6.11).

Tabella 6.11. Rapporto metano/anidride carbonica nel biogas a fine digestione

	CH₄/CO₂
Bianco	3,27
Idrolisi acida	0,48
Idrolisi basica	3,16
Fenton	0,18
Ozono 1 h	3,26
Ozono 2 h	3,64
NTP 1 h	2,79
NTP 2 h	2,99
Enzimi 1%	0,73
Enzimi 0.5% pH 8	1,34
Enzimi 1% pH 8	0,84
Enzimi 2% pH 8	0,63

Come si osserva, i rapporti più elevati si ottengono nel caso dei pretrattamenti di idrolisi basica e ozonolisi e nel caso del campione non pretrattato (Bianco). Il pretrattamento di idrolisi basica si conferma quindi ancora una volta uno dei migliori sia quantitativamente che qualitativamente. Il trattamento con ozono di 2 ore ha il più elevato rapporto CH₄/CO₂ ma porta alla formazione di minori quantità di biogas.

I pretrattamenti enzimatici (a parte quello con concentrazione di enzimi minore, 0,5%), di idrolisi acida e Fenton forniscono biogas più ricchi in CO₂ che in CH₄; di conseguenza non possono essere presi in considerazione per un eventuale combustione successiva, al fine di produrre energia, dato che l'anidride carbonica non ha potere calorifico.

6.4. Caratterizzazione dei fanghi Primari prima e dopo la digestione

A seguito del processo digestivo, il fango residuo è stato caratterizzato, in modo da poter confrontare le sue caratteristiche con quelle della biomassa pretrattata prima della digestione anaerobica, in relazione al biogas prodotto durante il processo fermentativo. Di seguito sono riportati i valori di quei trattamenti ritenuti più interessanti, scartando quelli che hanno fornito risultati non molto soddisfacenti. Vi è l'eccezione dei trattamenti enzimatici, che vengono riportati e studiati dato che si tratta di processi decisamente differenti dagli altri trattamenti chimici e quindi con risultati difficilmente pronosticabili.

I digestati caratterizzati quindi sono i seguenti:

- Bianco
- Idrolisi acida
- Idrolisi basica
- Ozono 1h
- NTP 1h
- NTP 2h
- Enzimi 0,5% pH 8

Di seguito vengono illustrati i risultati ottenuti per le matrici organiche pre e post digestione, suddivisi per i parametri analitici indagati.

6.4.1. Analisi del COD e del pH del digestato

Uno dei parametri analizzati dopo la digestione è il contenuto organico del fango, espresso sotto forma di COD totale e solubile, in modo da valutare come e quanto questo è cambiato durante il processo. Il confronto tra i valori pre-digestione e quelli dei digestati sono riportati in Tabella 6.12.

Tabella 6.12. Valori di pH e COD prima e dopo il completo processo di digestione anaerobica, pretrattamento incluso.

	pH	CODt (mg/L O ₂)	CODs (mg/L O ₂)	CODs/CODt (%)	ΔCODt (%)	ΔCODs (%)
Pre-digestione	7,02	47.551	5.204	10,9%	-	-
Bianco	7,53	29.733	1.823	6,1%	-37%	-65%
Idrolisi acida	7,02	38.450	3.080	8,0%	-19%	-41%
Idrolisi basica	7,53	36.900	1.744	4,7%	-22%	-66%
Ozono 1h	7,74	25.800	1.824	7,1%	-46%	-65%
NTP 1h	7,54	31.450	1.792	5,7%	-34%	-66%
NTP 2h	7,75	31.550	1.712	5,4%	-34%	-67%
Enzimi 0.5% pH 8	7,87	24.950	1.568	6,3%	-48%	-70%

Dai valori mostrati si può vedere che, come da previsione, il COD totale e il COD solubile siano diminuiti dopo tutti i processi. Viene inoltre mostrato anche il rapporto CODs/CODt, parametro che esprime la quantità di materia organica solubile (ovvero disponibile) rispetto a quella totale. Infine con i parametri ΔCODt e ΔCODs si vuole esprimere la percentuale di carbonio totale e solubile consumata, essendo calcolati come:

$$\Delta COD(\%) = \frac{(COD_{post-digestione} - COD_{pre-digestione})}{COD_{pre-digestione}} \cdot 100$$

Confrontando i valori dei trattamenti con quelli del fango pre-digestione, si osserva che il rapporto CODs/CODt è in tutti i casi calato, segno che durante la digestione il contenuto organico che si è maggiormente convertito in metano apparteneva al CODs mentre la restante parte è stata attaccata in maniera minore (il fenomeno è particolarmente evidente nel caso del pretrattamento di idrolisi basica, dato che il rapporto scende fino al 4,7%: questa è la digestione che va ad incidere maggiormente sul CODs rispetto al CODt).

Queste evidenze vengono anche confermate mettendo a confronto i valori ΔCODt e ΔCODs e osservando che quest'ultimo è molto maggiore del precedente; infatti il CODs diminuisce circa del 65-70% rispetto a quello del fango pre-digestione, mentre il CODt diminuisce del 20-50%. Quest'ultimo varia molto a seconda del pretrattamento effettuato e raggiunge anche percentuali di diminuzioni relativamente alte. In realtà il 50% di riduzione si ottiene con pretrattamenti come quelli enzimatici o con ozono, quindi pretrattamenti che durante la digestione non danno grandi quantità di biogas, come si riscontra in Figura 6.1 e Figura 6.3. Si può quindi dedurre che il contenuto organico sia andato perso durante il pretrattamento (a causa di ossidazioni e reazioni simili) e che quindi non sia stato poi convertito in metano durante il processo digestivo.

Se si confrontano le variazioni di COD con le quantità di biogas sviluppate, si osserva che i sistemi che a fine digestione hanno i valori di CODs minori (idrolisi basica e NTP 2h) sono effettivamente quelli che hanno dato maggiori quantità di metano (Figura 6.3), mentre l'idrolisi acida mantiene un valore di CODs più alto. Risulta più difficile interpretare il valore di CODs del pretrattamento enzimatico, dato che è il più basso di tutti, ma nonostante questo si hanno le minori quantità di metano prodotte.

Un dato che può essere interessante osservare è quello del valore di pH dopo la digestione (Tabella 6.12). Infatti si nota che quello relativo al pretrattamento enzimatico è il più alto (7,87): poiché l'intervallo di pH ottimale per la digestione anaerobica, nel quale il processo può essere considerato stabile è 6,5-7,5, si può ritenere che valori più elevati abbiano inibito le reazioni coinvolte e abbiano quindi portato a basse rese di biogas. In tutti gli altri processi i pH di fine reazione sono sempre leggermente più alti, ma questo non ha inciso profondamente sull'andamento delle reazioni, dato che si mantenevano comunque nel range ottimale per la digestione anaerobica.

6.4.2. Analisi dei solidi del digestato

Un altro parametro utile a valutare la diminuzione della frazione organica del refluo è quello legato al parametro Solidi Totali Volatili, che fornisce una stima, seppur grossolana, della sostanza organica e al suo rapporto rispetto ai Solidi Totali..

In Tabella 6.13 vengono riportati i valori dei solidi totali e dei solidi volatili (organici), la cui differenza fornisce i solidi fissi (inorganici), ovvero quelli che non sono soggetti a digestione anaerobica. Infine viene anche mostrato il rapporto tra i solidi volatili e i totali, per mettere in evidenza un possibile andamento del consumo dei solidi volatili.

Tabella 6.13. Valori dei solidi totali (ST), solidi totali volatili (STV) e solidi totali fissi (STF), con rapporto tra solidi totali volatili e solidi totali (STV/ST)

	ST (%)	STV (%)	STF (%)	STV/ST (%)
Pre-digestione	2,6	1,2	1,3	48
Bianco	3,4	1,4	2,0	41
Idrolisi acida	4,5	2,1	2,6	45
Idrolisi basica	4,9	2,1	3,1	40
Ozono 1h	3,7	1,5	2,2	41
NTP 1h	4,4	1,8	2,6	41
NTP 2h	4,3	1,8	2,5	41
Enzimi 0.5% pH 8	3,6	1,5	2,1	42

Il rapporto STV/ST, effettivamente, decresce da prima della digestione a dopo, scendendo dal 48% fino a circa il 40%. Il risultato che un po' si discosta dagli altri è quello di idrolisi acida, dato che mantiene un valore del 45%, dovuto al fatto che i solidi volatili si sono consumati meno (come confermato anche dai valori di CODs e dalle quantità di biogas).

Se si confrontano tra loro i valori di solidi volatili, si può osservare come siano tutti intorno a 1,5-2 % nel fango. Molto più vari sono i valori di solidi totali: si nota subito come i valori post-digestione siano maggiori di quelli pre-digestione, questo è probabilmente dovuto al fatto che i solidi si sono concentrati a causa di consumo, durante la digestione, di sostanze organiche e di acqua, sotto forma di vapore. È lecito infatti supporre che durante la digestione a 37 °C un po' di acqua si sia allontanata dalla matrice fangosa e abbia quindi portato ad un aumento della concentrazione di solidi.

Tra i fanghi di post-digestione, quelli che hanno i valori di solidi totali maggiori sono quelli corrispondenti alle idrolisi. Questo è probabilmente dovuto al fatto che sono stati aggiunti reagenti acidi e basici necessari per il pretrattamento, con una successiva fase di neutralizzazione. Questo ha contribuito sicuramente all'aumento della salinità e di conseguenza all'aumento di solidi inorganici..

6.4.3. Analisi del contenuto di azoto del digestato

Un ulteriore parametro da analizzare è la concentrazione di azoto nel fango prima della digestione e dopo la digestione. Questo dato è particolarmente importante per quanto riguarda un potenziale utilizzo del fango digestato come fertilizzante.

Il contenuto di azoto totale viene associato alla somma di azoto ammoniacale (ovvero quello presente sotto forma di sali), azoto organico (sotto forma di proteine e altre molecole organiche), azoto nitrico e nitroso (solitamente in quantità decisamente inferiori ai precedenti e talvolta non stimabili). In Tabella 6.14 vengono mostrati i risultati ottenuti dalla determinazione dell'azoto.

Tabella 6.14. Valori di concentrazione di azoto dei vari campioni prima e dopo la digestione

	N_{tot} (mg/L)	N_{NH_4} (mg/L)	N_{org} (mg/L)	$N_{\text{NH}_4}/N_{\text{tot}}$ (%)	$N_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ (%)
Pre-digestione	1.177	456	720	39	61
Bianco	1.714	728	984	43	57
Idrolisi basica	1.848	728	1.118	40	60
Ozono 1h	1.638	700	936	43	57
NTP 1h	1.882	784	1.097	42	58
NTP 2h	1.820	756	1.063	42	58
Enzimi 0.5% pH 8	1.932	1.120	811	58	42

Il contenuto di azoto (totale, ammoniacale e organico) aumenta da prima a dopo la digestione, a causa della concentrazione del fango, che perde acqua e contenuto organico. Per questo motivo si ottengono valori più alti rispetto al fango non trattato.

Si osserva che non ci sono significative differenze tra i valori di concentrazione di azoto tra i vari campioni post-digestione.

Per valutare se il processo ha inciso in qualche modo sulle varie forme in cui l'azoto è presente nella matrice di partenza, si vanno ad osservare i rapporti $N_{\text{NH}_4}/N_{\text{tot}}$ e $N_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$. Da questi si nota che il contenuto di azoto ammoniacale è aumentato mentre quello di azoto organico è diminuito rispetto al fango pre-digestione. Questo può essere spiegato dal fatto che i pretrattamenti, in primo luogo, e successivamente anche il processo digestivo, hanno portato ad una demolizione del contenuto proteico, fonte di azoto organico, causata anche dalla rottura di legami peptidici, portando quindi a composti a più basso peso molecolare in cui l'azoto si trova sotto forma di sale. Di conseguenza è aumentata la concentrazione di azoto ammoniacale (prodotto principale in ambiente anaerobico) a discapito di quello organico.

Si può notare comunque come la differenza tra i valori pre- e post-digestione sia molto lieve, nonostante si riesca ad osservare l'andamento precedentemente descritto. Invece non sono

stimabili gli effetti che i vari pretrattamenti hanno avuto sul campione rispetto al Bianco (il campione non pretrattato) in quanto i risultati sulle concentrazioni di azoto si mantengono tutti pressoché nello stesso intervallo.

Il solo pretrattamento enzimatico fornisce dei risultati decisamente differenti rispetto agli altri campioni. In questo caso infatti il rapporto N_{NH4}/N_{tot} arriva fino al 58%, mentre quello N_{org}/N_{tot} scende al 42%. Si può quindi concludere che lo scopo per cui questo pretrattamento era stato messo in atto è stato raggiunto: le proteine sono state effettivamente degradate, molto più che in tutti gli altri processi, segno quindi che gli enzimi (proteasi) hanno svolto il processo proteolitico in modo efficace. Purtroppo, questo vantaggio non è stato accompagnato da un processo digestivo altrettanto efficiente, si ritiene quindi che il pretrattamento enzimatico abbia fornito dei risultati soddisfacenti ma che debba essere ulteriormente studiato ed approfondito in modo tale da individuare le condizioni ottimali per il processo digestivo.

6.4.4. Analisi del contenuto di zolfo nel digestato

Il contenuto di zolfo all'interno del fango è di notevole importanza, soprattutto per quando riguarda il possibile sviluppo di H_2S durante la fase di digestione anaerobica (e di conseguenza per tutte le problematiche che questo comporta, come l'abbattimento di questo gas per evitarne la diffusione). Lo sviluppo di H_2S è dovuto in particolar modo alla presenza di solfuri e di solfati, che reagiscono con i microorganismi solfato riduttori presenti all'interno della matrice fangosa. Di conseguenza un'elevata concentrazione di questi composti non è desiderabile.

Per valutare più approfonditamente questo fenomeno, vengono messi a confronto le concentrazioni di solfuri e solfati nel fango (prima e dopo la digestione) (Tabella 6.15) con la percentuale di H_2S presente nel biogas (Figura 6.5). Si deve tener presente che il metodo di analisi dell'acido solfidrico utilizzato soffre di alcuni limiti e non è particolarmente accurato: il prelievo del gas con una siringa e il gorgogliamento dello stesso in una soluzione contenente i reattivi necessari alla cattura dello zolfo procura anche delle perdite di gas. Si verifica infatti che anche tra le prove effettuate in triplo dello stesso campione si hanno dei risultati molto discordanti tra loro. Di conseguenza i risultati mostrati, che sono una media

delle prove in triplicato, possono dare informazioni utili sono nel caso in cui ci siano delle differenze veramente significative.

Tabella 6.15. Concentrazione di solfati e solfuri nei campioni trattati

	mg/L SO_4^{2-}	mg/L S^{2-}
Pre-digestione	73,8	-
Bianco	19,7	79
Idrolisi basica	46,1	141
Ozono 1 h	5,9	124
NTP 1 h	10,6	137
NTP 2 h	20,7	139
Enzimi 0.5% pH 8	1.346	169

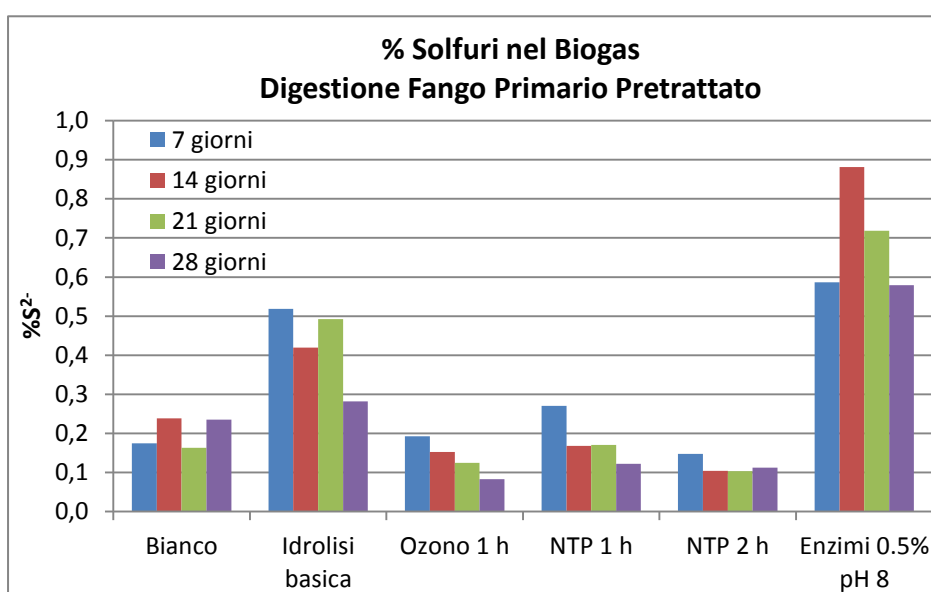


Figura 6.5. Percentuale di S^{2-} all'interno del biogas sviluppato durante la digestione.

La prima osservazione che si può fare è che la concentrazione di solfati nei digestati è minore che nel fango prima della fermentazione, in quanto nel processo fermentativo essi hanno portato alla formazione di acido solfidrico.

In secondo luogo, si può notare che la percentuale di solfuri nel biogas è maggiore nei casi in cui anche la concentrazione di solfati e solfuri nel fango digestato è maggiore. Nel caso dell'idrolisi basica, queste alte concentrazioni sono facilmente spiegabili con il fatto che è stato utilizzato acido solforico nella fase di neutralizzazione successiva al pretrattamento. Anche negli altri casi è stata effettuata una neutralizzazione ma sono state usate quantità di acido minore dato che il pH di fine pretrattamento era più basso rispetto a quello dell'idrolisi basica.

Infine, si osserva che il pretrattamento enzimatico dà risultati decisamente sfavorevoli per quanto riguarda le quantità di acido solfidrico sviluppate, dato che raggiunge percentuali molto più alte rispetto agli altri campioni. Nel fango digestato, infatti, si ha una concentrazione di solfuri leggermente più elevata e una concentrazione di solfati estremamente alta. Questo è evidentemente dovuto all'utilizzo dell'enzima, che porta con sé un elevato contenuto di zolfo.

6.4.5. Analisi del contenuto di metalli nel digestato

In Tabella 6.16 vengono riportate le concentrazioni dei metalli nel fango prima dei vari pretrattamenti e nei digestati.

Tabella 6.16. Concentrazione metalli nei digestati

Metalli (mg/kg)	Pre- digestione	Bianco	Idrolisi basica	Ozono 1h	NTP 1h	NTP 2h	Enzimi 0.5% pH 8
Antimonio	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Alluminio	64	115	129	92	126	117	87
Argento	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Arsenico	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Bario	1,6	4,5	4,9	4,7	4,6	4,5	3,6
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	11,6	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Calcio	3.537	3.521	5.881	3.075	4.233	3.949	1.877
Cadmio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Cromo TOT	127	465	566	436	516	498	394
Fosforo	75	185	214	168	197	191	148
Cobalto	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Ferro	364	518	699	476	617	583	351
Magnesio	227	224	242	204	226	222	189
Manganese	4,9	9,4	11,0	8,4	10,1	9,8	6,8
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
Piombo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Potassio	138	97	100	98	101	97	98
Rame	4,3	6,5	8,1	5,6	7,4	6,8	4,3
Stagno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Stronzio	4,7	6,6	8,4	6,0	7,2	7,0	4,7
Vanadio	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Silicio	125	158	149	127	175	166	135
Sodio	3.532	3.788	3.664	3.651	3.634	3.708	3.946
Zinco	16,9	24,7	32,1	21,8	28,8	26,7	15,7
Zolfo	996	1.231	1.520	1.191	1.405	1.327	1.549

I metalli si sono generalmente concentrati dopo la digestione, a causa della diminuzione di volume del fango, a parte in casi come il potassio e magnesio, che possono essere intervenuti in qualche fase del processo digestivo come nutrienti per i microrganismi e che quindi sono diminuiti. Si è concentrato anche lo zolfo, nonostante una parte si sia trasferita in fase gas come H_2S durante la digestione.

Il digestato derivante dal pretrattamento di idrolisi basica mostra valori di concentrazione di calcio molto elevati, ovviamente imputabili all'utilizzo di $Ca(OH)_2$ come agente basificante durante il pretrattamento.

Tra gli elementi di maggiore criticità per un possibile utilizzo dei digestati in agricoltura, rispetto ai limiti di legge previsti (Figura 2.3), si trova il cromo, che ha valori troppo alti per poter permettere lo spandimento del fango su suolo agricolo. Inoltre si osserva che per quanto riguarda il fosforo, questo è al di sotto dei limiti di concentrazione ammessi (ovvero 0,4% in peso rispetto al secco). Di conseguenza prima di poter pensare a questo futuro uso dei digestati sarà necessario valutare come far rientrare le varie concentrazioni nei limiti previsti.

6.4.6. Determinazione della fitotossicità dei digestati

Per quanto riguarda l'uso dei digestati in agricoltura, è fondamentale andare a determinare la fitotossicità di questi composti. È necessario infatti che i fanghi non siano in alcun modo (per contenuto di sostanze tossiche, nocive, persistenti o bioaccumulabili) dannosi per il terreno, le colture, gli animali, l'uomo o l'ambiente in generale.

Di conseguenza i digestati sono stati sottoposti ad un test di fitotossicità, per germinazione, nel quale gli estratti di questi digestati sono stati utilizzati come terreno per la crescita di alcuni semi (metodo riportato in Allegato G). La sperimentazione ha mostrato che il substrato "digestato" non era in grado di far germogliare i semi, mentre in un test di controllo si erano già formate delle piccole radici (Figura 6.6). Questo dimostra che i digestati utilizzati tal quali subito dopo la digestione anaerobica non permettono la germinazione dei semi ed hanno quindi un effetto di fitotossicità.

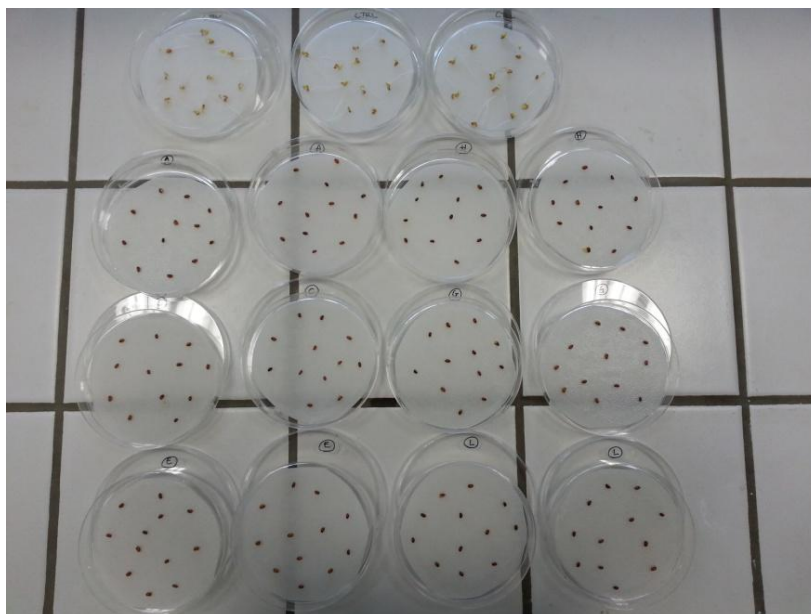


Figura 6.6. Risultato dei test di fitotossicità: confronto tra i semi controllo (in alto) e i semi con il substrato estratto dai digestati (in basso)

Lasciando però i campioni di digestato all'aria per qualche giorno, anche i semi sui digestati poi hanno mostrato la crescita di radici. Questo significa che dopo una stabilizzazione aerobica, i campioni di digestato non sono più fitotossici. Di conseguenza, in tutto il processo di recupero dei fanghi di depurazione, è necessario considerare anche la stabilizzazione aerobica come fondamentale, oltre alla fase di pretrattamento della matrice e alla sua digestione anaerobica.

6.5. Conclusioni sul pretrattamento e digestione del fango Primario

Da questa fase di sperimentazione, nella quale sono stati studiati i pretrattamenti del fango Primario, si può concludere quanto segue:

- Fra i vari pretrattamenti effettuati, quello che ha dato maggior produzione, in termini di moli di metano, è stato quello di idrolisi basica, seguito dal campione non pretrattato. Una produzione inferiore viene fornita da quelli pretrattati con Ozono e NTP.
- I pretrattamenti enzimatici del fango Primario hanno portato a digestioni con sviluppo di metano decisamente basso, probabilmente a causa dell'inibizione dei microrganismi coinvolti nel processo fermentativo. Tuttavia dall'analisi del digestato risulta che l'opera degradativa degli enzimi sul fango sia avvenuta efficacemente (netto aumento di azoto ammoniacale).

- Altri tipi di trattamento (idrolisi acida, Fenton) invece sono troppo drastici e portano al consumo di materia organica prima che questa possa essere sottoposta a digestione anaerobica, andando quindi ad incidere negativamente sul potenziale metanigeno della matrice.
- Se si confronta la solubilizzazione della materia organica, in seguito ai pretrattamenti, con i biogas sviluppati durante la digestione, si può concludere che nel caso in cui il COD solubile aumenti, si ha una più efficace digestione e formazione di biogas qualitativamente e quantitativamente migliore. Questo è il caso appunto del pretrattamento di idrolisi basica.
- Dall'analisi del digestato, andando a considerare il contenuto di metalli e la fitotossicità del fango, risulta che questo non sia adatto a scopi agricoli, a meno che non si proceda ad un eventuale successivo stadio di stabilizzazione aerobica. Questa potrebbe portare a risolvere il problema di fitotossicità del digestato, ma non quello dell'elevato contenuto di metalli.

6.6. Pretrattamenti e digestione anaerobica del fango Secondario

Questa parte del progetto sperimentale di tesi consiste nello studio dei pretrattamenti adeguati al fango Secondario, che siano in grado di raggiungere la massima solubilizzazione della materia organica e che portino successivamente ad una digestione anaerobica particolarmente efficace.

Questa fase era già stata oggetto di studio in un precedente lavoro sperimentale, nel quale il fango Secondario era stato sottoposto a diversi tipi di pretrattamento e a un successivo processo di digestione anaerobica mesofila. Di seguito si riportano i risultati ottenuti da tale ricerca, in quanto propedeutici allo studio sperimentale di approfondimento eseguito e riportato nel Capitolo 7.

In analogia con quanto studiato per il fango Primario (paragrafo 6.1), il fango Secondario è stato sottoposto agli stessi tipi di pretrattamenti, elencati di seguito:

- Idrolisi termica acida
- Idrolisi termica basica
- Processo di perossidazione (Fenton)
- Ozonolisi
- Ossidazione con ozono e “aria ionizzata” (NTP)

In sintesi, l’attività sperimentale condotta nel precedente lavoro, ha mostrato che il pretrattamento di idrolisi basica è quello che, durante il processo digestivo del fango Secondario, ha fornito un biogas qualitativamente e quantitativamente migliore.

Questo risultato è quindi del tutto analogo a quello che è scaturito dalla attività sperimentale condotta in questo lavoro a proposito dei pretrattamenti del fango Primario.

6.7. Conclusioni sul pretrattamento del fango Primario e Secondario

Questa parte del lavoro sperimentale di tesi ha riguardato lo studio dei pretrattamenti idonei alla solubilizzazione della materia organica nel fango Primario e nel fango Secondario, ai fini di condurre un processo di digestione mesofila che porti ad una produzione di biogas efficace, sia in termini qualitativi che quantitativi.

Da questa ricerca è emerso che il pretrattamento migliore risulta essere quello di idrolisi basica, sia per il fango Primario che per il fango Secondario.

Questi risultati suggeriscono una fase sperimentale di approfondimento sul processo di idrolisi basica, con lo scopo di trovare le condizioni ottimali di pretrattamento. Questo studio viene riportato nel Capitolo 7.

7. Terza fase: ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica

In questa fase della sperimentazione è stata condotta la ricerca delle migliori condizioni di reazione con le quali poter effettuare il processo di idrolisi basica, risultato il migliore tra i pretrattamenti testati (vedi Capitolo 6).

Le variabili scelte per poter essere studiate più approfonditamente sono la temperatura e il tempo di pretrattamento. Il motivo che ha portato alla selezione di questi parametri è dovuto al fatto che sono gestibili ed integrabili in modo efficace dal punto di vista impiantistico con la gestione del processo di digestione anaerobica.

Le temperature di pretrattamento indagate sono:

- 100°C, perché da letteratura risulta essere quella più efficace per la solubilizzazione delle materia organica ^[40].
- 37°C, perché è la temperatura tipica della digestione mesofila e considerando che il fango, prima di essere immesso nel reattore di digestione, deve essere preriscaldato per evitare fenomeni di shock termico che potrebbero portare alla morte dei batteri, potrebbe essere sfruttato questo passaggio per poter utilizzare la fase di preriscaldamento e di pretrattamento insieme.
- 58°C, per la stessa motivazione del caso precedente, con la differenza che in questo caso segue un processo di digestione termofila.
- 20°C, ovvero a temperatura ambiente, nel caso in cui la fase di pretrattamento non venga associata a quella di preriscaldamento del fango.

Per quanto riguarda invece i tempi del pretrattamento, questi sono stati scelti in modo tale da vedere se vi è un significativo effetto sulla solubilizzazione della materia organica mantenendo tempi più o meno lunghi. Sono stati scelti, per ogni temperatura di pretrattamento, durate di 1 e di 4 ore.

Per la successiva fase di studio quindi è stato scelto di effettuare lo stesso tipo di pretrattamento su entrambe le matrici a disposizione, il fango Primario e il fango Secondario, in modo così di comparare in parallelo l'effetto e la resa in biogas su due fanghi

di tipologia diversa. In Tabella 7.1 vengono riassunte le prove effettuate sulle due matrici, ognuna sottoposta sia a digestione mesofila che termofila, con i diversi tipi di pretrattamento prefissati. In tutti i casi è stato utilizzato come agente basificante NaOH, aggiunto in quantità tale da raggiungere pH 10.

Tabella 7.1. Prove sottoposte alle digestione anaerobica

Fango	Digestione	Pretrattamento	Fango	Digestione	Pretrattamento
Primario	Mesofila	Bianco	Secondario	Mesofila	Bianco
		NaOH 100°C 1 h			NaOH 100°C 1 h
		NaOH 37°C 1 h			NaOH 37°C 1 h
		NaOH 37°C 4 h			NaOH 37°C 4 h
		NaOH 58°C 1 h			NaOH 58°C 1 h
		NaOH 58°C 72 h			NaOH 58°C 72 h
		NaOH 20°C 1 h			NaOH 20°C 1 h
		NaOH 20°C 4 h			NaOH 20°C 4 h
	Termofila	Bianco		Termofila	Bianco
		NaOH 100°C 1 h			NaOH 100°C 1 h
		NaOH 37°C 1 h			NaOH 37°C 1 h
		NaOH 37°C 4 h			NaOH 37°C 4 h
		NaOH 58°C 1 h			NaOH 58°C 1 h
		NaOH 58°C 72 h			NaOH 58°C 72 h
		NaOH 20°C 1 h			NaOH 20°C 1 h
		NaOH 20°C 4 h			NaOH 20°C 4 h

Come si può osservare, il fango che avrebbe dovuto subire il pretrattamento a 58°C per 4 ore invece è stato mantenuto all'interno dell'incubatore per 72 ore. Questo è dovuto al fatto che il tempo necessario per il raggiungimento di tale temperatura è decisamente più elevato rispetto agli altri casi; il campione è stato tenuto quindi in incubatore per molto più tempo e anche se questo dato non potrà essere paragonato ai pretrattamenti di 4 ore, potrà dare comunque una stima se condizioni più drastiche hanno un determinato effetto sul fango e sulla successiva digestione anaerobica.

In tutti i casi, dopo la fine del pretrattamento, il fango è stato riportato alla temperatura ambiente e acidificato con H_3PO_4 all'85% fino a pH 7 (pH ottimale per la conduzione di un processo di digestione anaerobica). Rispetto ai pretrattamenti precedenti, l'agente acidificante è stato cambiato, sostituendo l'acido solforico con quello fosforico, in modo da non aggiungere solfati alla matrice ed evitare quindi di incrementare il contenuto di H_2S nel biogas. L'aggiunta di fosfati invece potrebbe essere un vantaggio per quanto riguarda un potenziale utilizzo del digestato in campo agronomico, data la necessità di raggiungere un quantitativo minimo di fosforo per poter utilizzare il fango come fertilizzante (Figura 2.3).

Di seguito vengono riassunte le condizioni operative e le quantità di reagenti utilizzati in ciascun tipo di pretrattamento, sia per il fango Primario, che per il fango Secondario.

In Tabella 7.2 sono riportate quelle riferite al fango Primario, mentre in Tabella 7.3 quelle riferite al fango Secondario.

Tabella 7.2. Condizioni operative dei pretrattamenti del fango Primario

Fango Primario	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
pH iniziale	7,32	7,32	7,32	7,32	7,28	7,25	7,18	7,16
NaOH (g/L)	0,0	2,0	2,1	2,1	2,3	2,3	2,4	2,4
pH reazione	7,32	10,01	9,92	9,97	9,98	9,97	9,95	9,97
pH fine reazione	7,32	9,66	9,36	9,33	9,26	8,61	9,81	9,63
Δ pH	0	-0,35	-0,56	-0,64	-0,72	-1,36	-0,14	-0,34
H ₃ PO ₄ 85% (%p/p)	0	0,17	0,26	0,21	0,21	0,13	0,26	0,26
pH post neutralizzazione	7,32	7,16	7,12	7,24	7,36	7,26	7,24	7,27

Per quanto riguarda la quantità di NaOH, ne viene utilizzato circa 2 g/L per tutti i campioni, per arrivare a pH circa 10. Successivamente i campioni vengono pretrattati per il tempo e alla temperatura necessaria. Al fine di questo processo si nota che il pH è diminuito, dato che gli OH⁻ sono andati a reagire con il materiale organico presente nelle matrici. In Figura 7.1 viene riportata la variazione per ogni campione.

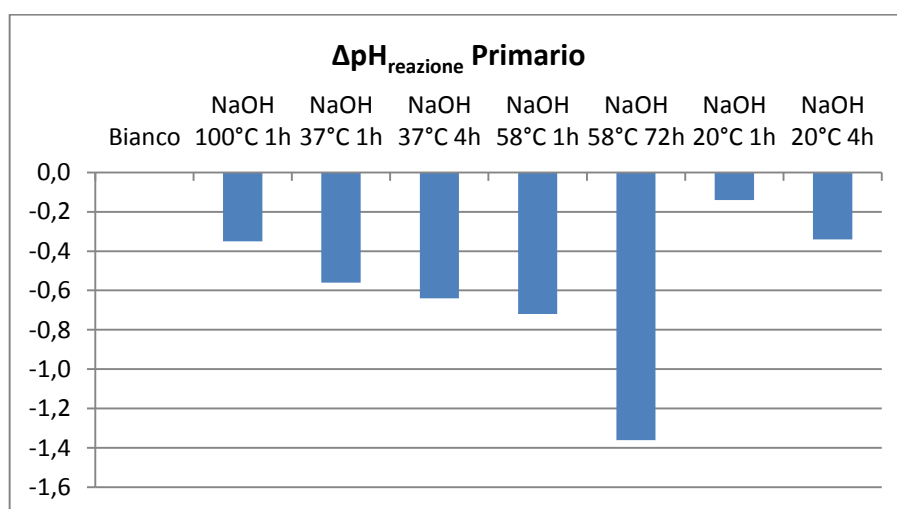


Figura 7.1. Variazione di pH prima e dopo il pretrattamento di idrolisi basica per il fango Secondario

Si osserva che la variazione di pH è maggiore mano a mano che le condizioni di pretrattamento diventano più drastiche, ovvero all'aumentare della temperatura e del tempo. In particolar modo, sulle variazioni di pH incide particolarmente la durata del pretrattamento, dato che la maggiore differenza si nota nel campione sottoposto a 72 ore di

idrolisi basica a 58°C, mentre il campione trattato a 100°C ma solo per 1 ora mostra solo una leggera diminuzione. Il fatto che i campioni a trattati a 37 e 58°C mostrino una diminuzione maggiore rispetto a quello a 100°C, nonostante siano tutti durati un'ora, è dovuto al fatto che il tempo totale effettivo per questi due campioni è maggiore, comprendente infatti anche il tempo necessario per il riscaldamento del campione dalla temperatura ambiente a quella di reazione. In questo tempo comunque la soda ha un suo effetto, anche se minimo, come dimostrano i campioni pretrattati a temperatura ambiente (20°C).

Alla fine del pretrattamento, i campioni sono riportati a pH neutro, circa 7, con H₃PO₄ all'85%, in diverse quantità, a seconda di quanto il pH era sceso.

In Tabella 7.3 vengono riportati gli stessi parametri, riguardanti i pretrattamenti del fango Secondario.

Tabella 7.3. Condizioni operative dei pretrattamenti del fango Secondario

Fango Secondario	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
pH iniziale	7,29	7,29	7,13	7,24	7,00	7,00	6,97	6,97
NaOH (g/L)	0,0	2,3	1,8	2,1	2,0	2,0	2,3	2,2
pH reazione	7,29	9,95	9,96	10,27	10,11	10,01	10,07	10,03
pH fine reazione	7,29	9,39	8,99	9,01	8,61	7,25	10,06	9,59
ΔpH	0	-0,56	-0,97	-1,26	-1,50	-2,76	-0,01	-0,44
H₃PO₄ 85% (%p/p)	0	0,18	0,17	0,17	0,10	0,0	0,26	0,26
pH post neutralizzazione	7,29	7,14	7,16	7,20	7,26	7,25	7,36	6,97

Anche in questo caso il pH prima e dopo la reazione varia a seconda dell'intensità del pretrattamento, mantenendo un andamento identico al caso precedente (Figura 7.2). Si può notare, però, che in questo caso le variazioni sono maggiori rispetto al fango Primario, probabilmente dovuto al fatto che questa matrice ha un maggior contenuto di materiale organico con il quale gli ossidrili possono reagire.

Di conseguenza la quantità di acido da utilizzare per la neutralizzazione dei campioni risulta leggermente più bassa rispetto al caso precedente. La quantità di soda invece necessaria al raggiungimento di pH 10 risulta comunque intorno ai 2 g/L.

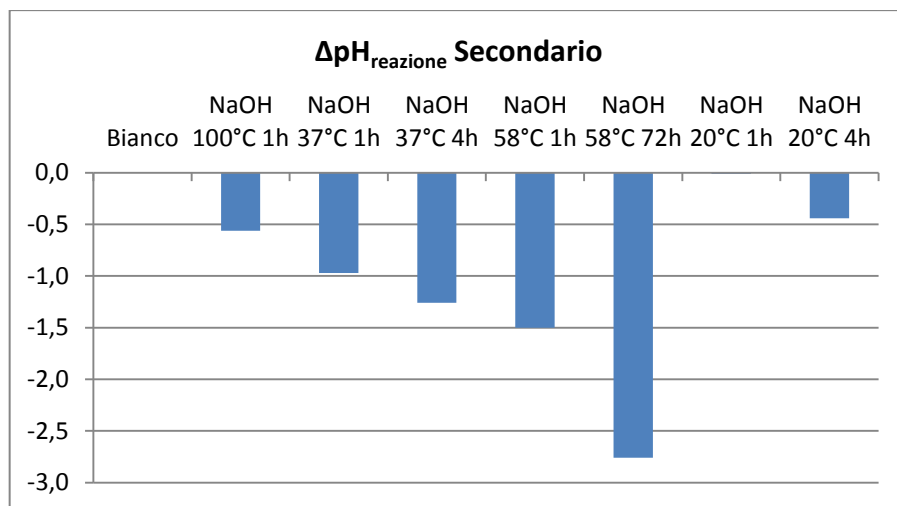


Figura 7.2. Variazione di pH prima e dopo il pretrattamento di idrolisi basica per il fango Primario

7.1. Caratterizzazione dei fanghi dopo il pretrattamento

I campioni di fango sono stati caratterizzati dopo i pre-trattamenti, per valutare l'effetto di solubilizzazione della materia organica rispetto al fango tal quale. Sono stati analizzati i parametri caratteristici di COD, solidi, concentrazione di azoto e zolfo.

In Tabella 7.4 vengono riportati i parametri riguardanti il fango Primario.

Tabella 7.4. Parametri del fango Primario prima e dopo il pretrattamento

Fango Primario	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
COD tot (mg/L O₂)	45.750	25.950	49.250	47.350	49.000	46.950	46.900	47.000
COD sol (mg/L O₂)	4.416	5.108	4.000	5.204	6.344	6.672	4.956	4.164
CODs/CODt (%)	9,7	19,7	8,1	11,0	12,9	14,2	10,6	8,9
ST (%)	5,1	3,2	5,3	5,3	5,0	5,0	5,1	5,1
STV (%)	2,5	1,2	2,4	2,4	2,2	2,1	2,3	2,3
STV/ST (%)	49	37	46	45	43	41	46	45
STF (%)	2,6	2,0	2,6	3,0	2,9	2,9	2,8	2,8
N tot (mg/L)	2.030	1.050	1.820	1.890	1.960	1.960	1.960	1.960
N-NH₄ (mg/L)	465	296	567	558	566	777	494	497
N org (mg/L)	1.565	754	1.253	1.332	1.394	1.183	1.466	1.463
N org/ N tot (%)	77	72	69	70	71	60	75	75
S²⁻ (mg/L)	98	50	169	147	54	59	130	102

Il COD totale non varia prima e dopo i pretrattamenti, mentre aumenta il COD solubile in maniera diversa a seconda del pretrattamento a cui è stato sottoposto il campione. L'incremento maggiore si ha con il pretrattamento a 100°C, dato che si passa da un rapporto CODs/CODt di 10% a 20%. Da notare che i valori assoluti di COD solubile non sembrano molto diversi, ma questo è dovuto probabilmente al fatto che la matrice fangosa è molto disomogenea e facilmente può capitare di prelevare campioni con caratteristiche diverse. Questo viene confermato se si osservano tutti i parametri del campione: sia il COD totale, che i solidi e la concentrazione di azoto e zolfo, sono più bassi rispetto a tutti gli altri fanghi. Dato che il COD totale non varia molto durante i vari pretrattamenti, è lecito quindi supporre che anche in questo caso non si sia consumato a causa dell'idrolisi basica, ma che sia stata campionata una matrice di partenza leggermente diversa.

Per questo è utile osservare in Figura 7.3 il rapporto CODs/CODt per valutare l'efficacia del pretrattamento nella solubilizzazione della materia organica, piuttosto che il valore assoluto di COD solubile.

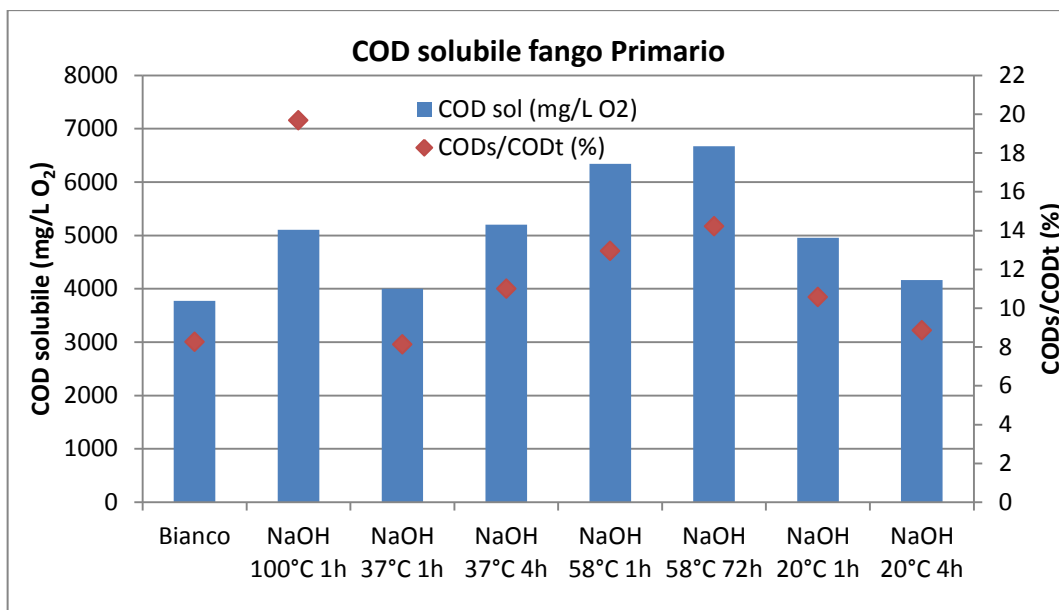


Figura 7.3. Variazione del COD solubile prima e dopo il pretrattamento del fango Primario

Dal grafico si osserva che maggiore è l'intensità del pretrattamento, ovvero temperature e tempi maggiori, maggiore è l'effetto di solubilizzazione del fango.

Per quanto riguarda il contenuto di solidi, non si osservano significative differenze tra il campione non trattato e quelli sottoposti ad idrolisi, mantenendo un rapporto tra solidi volatili e solidi totali intorno al 45%.

Anche l'azoto totale non subisce variazioni significative, mentre cambia leggermente il rapporto tra azoto ammoniacale e organico: durante la fase di pretrattamento l'azoto organico, prevalentemente sotto forma di proteine, subisce una parziale demolizione che lo porta trasformarsi in azoto ammoniacale. Il parametro che incide maggiormente su questa trasformazione non è tanto la temperatura, quanto il tempo. Infatti, si nota come la variazione più significativa si abbia con il trattamento a 58°C per 72 h, mentre negli altri casi, c'è solo una leggera diminuzione del contenuto in azoto organico rispetto al campione tal quale e tra i campioni trattati a temperature e tempi diversi.

Per quanto riguarda il contenuto di zolfo, le concentrazioni sono molto variabili, da fango a fango, passando da 50 a 170 mg/L.

In Tabella 7.5 sono riportati i valori di concentrazione dei metalli nel campione non pretrattato, dato che si presuppone che non si abbia alcuna significativa variazione delle

concentrazioni nella matrice prima e dopo il pretrattamento. In Tabella 7.6 sono riportate le concentrazioni degli anioni.

Tabella 7.5. Concentrazione dei metalli nel fango Primario

Fango Primario (mg/kg)	Bianco
Antimonio	<2
Alluminio	132
Argento	<5
Arsenico	<2
Bario	<5
Berillio	<0,2
Boro	<0,3
Cadmio	<50
Calcio	5.720
Cromo TOT	479
Fosforo	159
Cobalto	<2
Ferro	339
Magnesio	297
Manganese	8
Mercurio	<0,3
Nichel	2,3
Piombo	<2
Potassio	254
Rame	20,9
Stagno	<1
Stronzio	7
Vanadio	<5
Silicio	140
Sodio	4.650
Zinco	12,7
Zolfo	2.450

Tabella 7.6. Concentrazioni anioni nel fango Primario

Fango Primario (mg/L)	Bianco
Azoto Nitrico	<0,54
Azoto Nitroso	<0,13
Cloruri	5.110
Fluoruri	7,1
Solfati	1.490

In Tabella 7.7 vengono riportati i parametri riguardanti il fango Secondario.

Tabella 7.7. Parametri del fango Secondario prima e dopo il pretrattamento

Fango Secondario	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
COD tot (mg/L O₂)	64.150	63.950	64.775	63.700	69.175	67.600	63.975	64.875
COD sol (mg/L O₂)	1.200	9.948	1.780	3.050	5.835	9.830	2.550	2.850
CODs/CODt (%)	1,9	15,6	2,7	4,8	8,4	14,5	4,0	4,4
ST (%)	6,1	6,3	6,2	6,4	6,4	6,2	6,5	6,9
STV (%)	4,0	4,0	3,9	4,0	4,0	3,8	4,0	4,3
STV/ST (%)	66	62	63	62	63	62	62	62
STF (%)	2,1	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4	2,5	2,6
N tot (mg/L)	3.334	3.291	3.231	3.489	3.628	3.600	3.515	3.543
N-NH₄ (mg/L)	419	479	450	641	657	1049	462	484
N org (mg/L)	2.915	2.812	2.782	2.848	2.971	2.551	3.053	3.060
N org/ N tot (%)	87	85	86	82	82	71	87	86
S²⁻ (mg/L)	44	23	18	29	46	54	43	46

Anche in questo caso, possono essere fatte le stesse considerazioni che sono state fatte per il fango Primario. Il valore di COD totale non cambia prima e dopo il trattamento, rimane pressoché costante, mentre c'è una significativa variazione del COD solubile. Si nota infatti che il valore di CODs varia molto in dipendenza del tipo di trattamento effettuato, passando anche da 1.000 fino a 10.000 mg/L O₂.

Il pretrattamento condotto a 100°C è quello che solubilizza maggiormente la materia organica, anche se lo stesso effetto è raggiunto con il pretrattamento a 58°C per 72 ore, ovvero ad una temperatura più bassa ma con tempi molto più lunghi. Questo risultato mostra come il pretrattamento a 100°C sia efficace allo scopo di degradare la materia organica, costituita da fiocchi, in materiale solubile, nonostante la variazione di pH sia minore rispetto agli altri tipi di pretrattamento.

Per quanto riguarda gli altri tipi di pretrattamento, è evidente che aumentando la drasticità delle condizioni, ovvero aumentando i tempi e le temperature di esercizio, aumenti in maniera proporzionale la quantità di COD solubile.

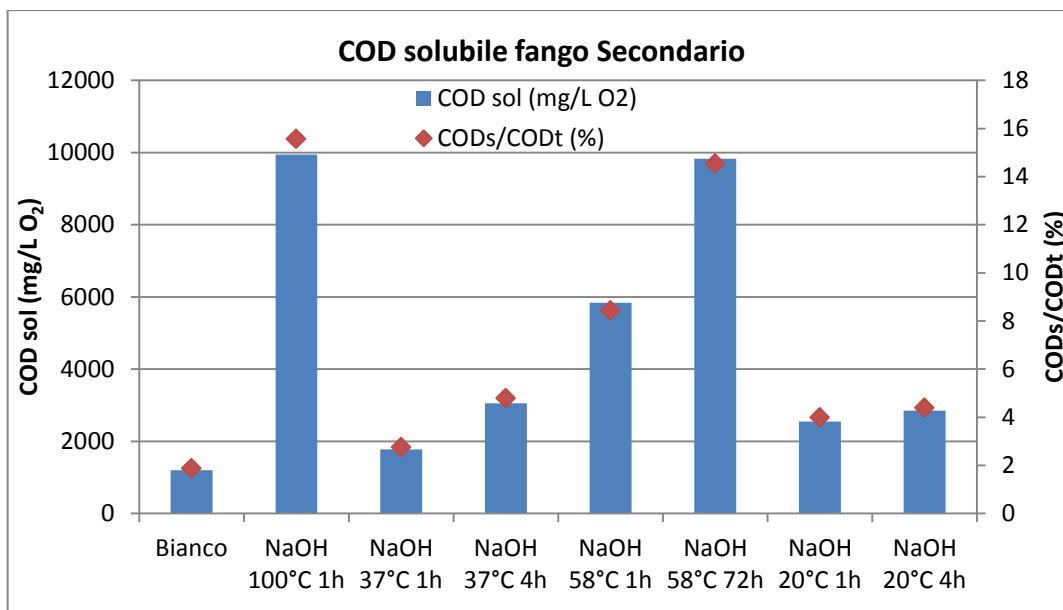


Figura 7.4. Variazione del COD solubile prima e dopo il pretrattamento del fango Secondario

Per quanto riguarda il contenuto di solidi non vi sono differenze visibili tra i vari pretrattamenti, sia per i solidi totali e i solidi volatili, che anzi mantengono una percentuale rispetto al secco pressoché uguale.

Dai valori di N_{org}/N_{tot} di Tabella 7.7 si osserva che l'azoto organico diminuisce in modo significativo durante il trattamento a 58°C per 72 h. Si osserva anche un leggera variazione della concentrazione di azoto organico all'aumentare della drasticità delle condizioni di reazione.

Riguardo alla concentrazione di solfuri nei campioni, si può vedere come questi variano da fango a fango, assumendo valori che vanno da 20 a 50 mg/L.

In Tabella 7.8 viene riportata la concentrazione dei metalli nel campione tal quale e nel campione dopo aver subito il pretrattamento. I metalli non hanno subito alcun tipo di variazione, ma anzi hanno tutti lo stesso valore prima e dopo il trattamento, senza aver subito alcun tipo di concentrazione o diluizione. In Tabella 7.9 vengono riportate le concentrazioni degli anioni presenti, come nitriti e nitrati, cloruri, fluoruri e solfati.

Tabella 7.8. Concentrazione dei metalli prima (Bianco) e dopo il pretrattamento nel fango Secondario

Fango Secondario (mg/kg)	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
Antimonio	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Alluminio	184	188	159	183	181	178	172	170
Argento	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenico	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Bario	10,1	10,9	10,1	11,4	11,1	11,5	10,5	10,5
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Cadmio	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Calcio	2.320	2.430	2.330	2.580	2.590	2.440	2.460	2.450
Cromo TOT	900	970	900	1.030	1.020	990	960	970
Fosforo	276,7	882	680	860	665	350	970	1.030
Cobalto	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Ferro	343	362	309	388	383	365	358	362
Magnesio	169	173	163	177	175	172	167	165
Manganese	11,6	11,9	11,2	12,6	12,3	12,0	11,9	12,2
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	3,8	3,9	3,7	4,1	4,1	4,0	3,8	3,9
Piombo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Potassio	203	211	210	216	222	216	206	204
Rame	7,7	8,3	7,8	8,8	8,5	8,4	8,2	8,3
Stagno	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Stronzio	7,9	8,1	7,8	8,8	8,6	8,4	8,2	8,3
Vanadio	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Silicio	76	81	89	87	84	85	78	84
Sodio	2.840	4.400	4.230	4.380	4.180	4.230	4.320	4.360
Zinco	8,9	9,1	8,7	9,4	8,7	8,8	8,5	8,8
Zolfo	1.760	1.920	2.010	2.120	2.060	2.000	1.990	1.980

Tabella 7.9. Concentrazione anioni prima (Bianco) e dopo il pretrattamento del fango Secondario

Fango Secondario (mg/L)	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
Azoto Nitrico	2,12	1,12	1,04	1,46	<0,54	<0,54	2,13	0,84
Azoto Nitroso	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
Cloruri	3.440	3.460	3.370	3.210	3.290	3.070	3.190	3.280
Fluoruri	1,25	4,79	0,84	0,40	2,19	<0,02	0,76	0,97
Solfati	2.090	2.120	2.680	2.330	2.240	1.750	2.180	2.270

7.2. Digestione anaerobica dei fanghi Primario e Secondario pretrattati

Tutti i campioni pretrattati sono stati sottoposti alla digestione anaerobica, nelle medesime condizioni operative, ovvero:

- Aggiunta di un inculo in rapporto 1:3 con il fango pretrattato
- Conduzione di un processo anaerobico in camera termostatica a 37°C o 58°C
- pH 7
- Reattore ermetico anaerobico di volume fisso e costante
- Processo di digestione della durata di 28 giorni

Il biogas prodotto è stato analizzato ad intervalli costanti di 7 giorni tramite analisi GC-TCD.

L'ambiente anaerobico è stato realizzato tramite il gorgogliamento di azoto nel reattore prima del processo di digestione.

Come già descritto precedentemente, i due fanghi sono stati sottoposti entrambi a due tipi di digestioni diverse, ovvero a una digestione mesofila (37°C) e a una termofila (58°C).

Sono stati utilizzati inoculi diversi per le due matrici: per il fango Primario è stato utilizzato il fango di prima sedimentazione già acclimatato alla digestione mesofila e alla digestione termofila, per il fango Secondario è stato utilizzato il fango di supero dell'ossidazione biologica, anche in questo caso uno acclimatato alla digestione mesofila e uno a quella termofila.

7.2.1. Digestione anaerobica mesofila fango Primario

Di seguito (Figura 7.5) viene riportato l'andamento della percentuale di metano durante la digestione mesofila del fango Primario. Come si può notare dal grafico, gli andamenti sono molto variabili, segno che il sistema non è molto stabile e che i risultati si differenziano molto in base al tipo di pretrattamento utilizzato; però si può osservare che il Bianco ha un andamento consono con quello prevedibile per una tipica digestione anaerobica del fango Primario, raggiungendo il massimo della percentuale di metano (60%) intorno al quattordicesimo giorno.

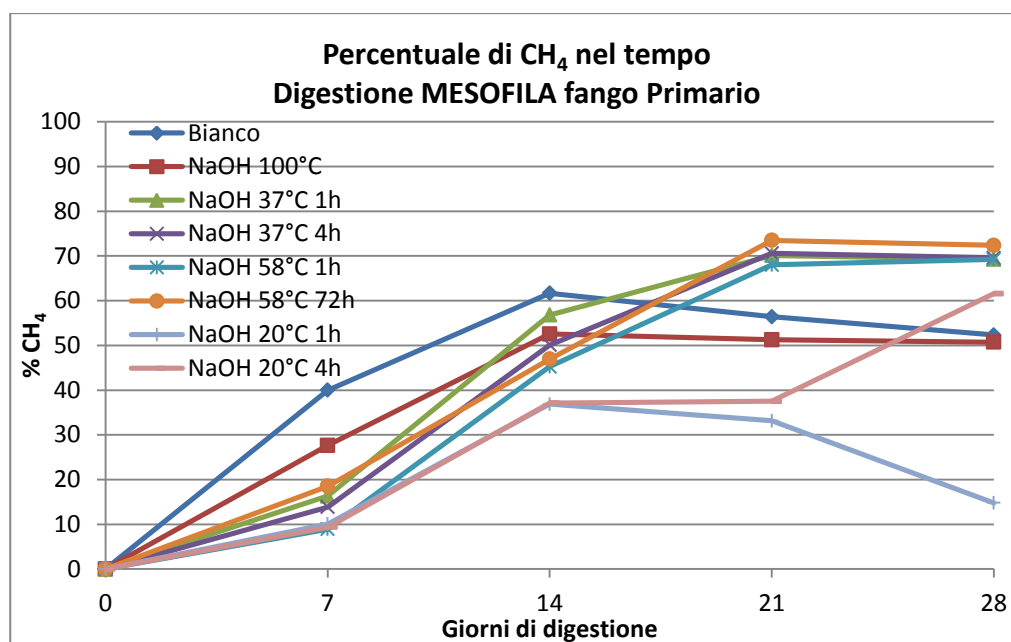


Figura 7.5. Andamento della percentuale di CH_4 durante la digestione mesofila del fango Primario

I valori massimi di percentuale di metano (70%) vengono raggiunti nelle ultime due settimane dai fanghi che hanno subito i pretrattamenti a 37 e 58°C, mentre nella prima fase di digestione hanno valori minori di quelli ottenuti dal Bianco. Gli andamenti del biogas prodotto da questi pretrattamenti sono piuttosto simili, segno che la diversa temperatura di esercizio e la diversa durata della reazione non ha influito molto sulla percentuale di metano.

Sono invece molto diversi i valori di percentuale di metano dei fanghi pretrattati a 20°C (1 e 4h) e a 100°C; essi si assestano infatti su valori più bassi rispetto agli altri pretrattamenti e hanno andamenti altalenanti, segno che il substrato non si trova nelle condizioni ottimali di digeribilità.

Per quanto riguarda l'analisi quantitativa della digestione anaerobica, in Figura 7.6 vengono riportati i volumi di biogas prelevati.

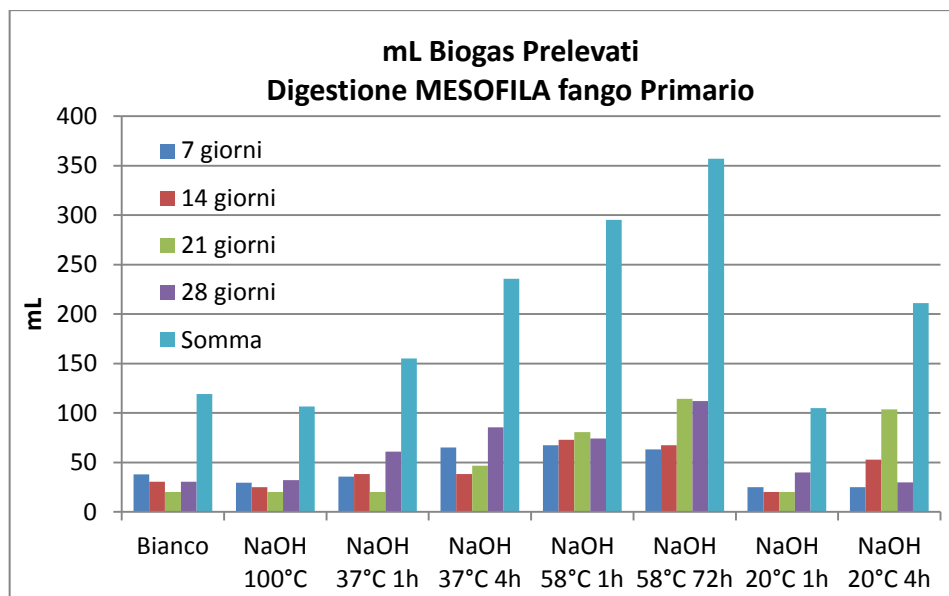


Figura 7.6. Andamento e somma dei volumi di biogas prelevati ai vari giorni di digestione mesofila del fango Primario

Dal grafico si osserva che c'è una certa correlazione tra i volumi di biogas e il tipo di pretrattamento a cui il fango è stato sottoposto. Infatti considerando i tempi diversi ad una stessa temperatura, i volumi aumentano quando il fango ha subito un pretrattamento più lungo. Inoltre anche aumentando la temperatura aumentano i volumi di gas prodotto.

Il pretrattamento condotto a 100°C rappresenta un'eccezione a questo andamento, dato che tale matrice sviluppa una quantità di gas perfino minore del fango non trattato (Bianco), mentre dopo tale trattamento l'aspettativa era quella di avere maggiori quantità.

Un aspetto degno di nota è dato dal fatto che non si riscontra una proporzionalità diretta tra tempo di trattamento e produzione di biogas: ad esempio, il trattamento a 58°C per solo 1h produce circa l'85% del biogas che si produce con un trattamento della durata di ben 72 ore.

In Figura 7.7 vengono riportate le moli effettive di metano prodotte da ogni matrice, così da avere un confronto più efficace per la determinazione del trattamento migliore in termini quali-quantitativi di biogas sviluppato.

L'andamento delle moli di metano prelevante coincide con quello dei volumi sviluppati, quindi risulta che il trattamento migliore per incrementare la digeribilità del sistema è quello a 58°C della durata di 72 h. Si riscontra che all'aumentare della drasticità delle condizioni di reazione la produzione di biogas aumenta. Questa cosa è correlabile ai valori di COD solubile,

dato che all'aumentare del COD solubile (o del rapporto CODs/CODt) aumenta anche la quantità di metano.

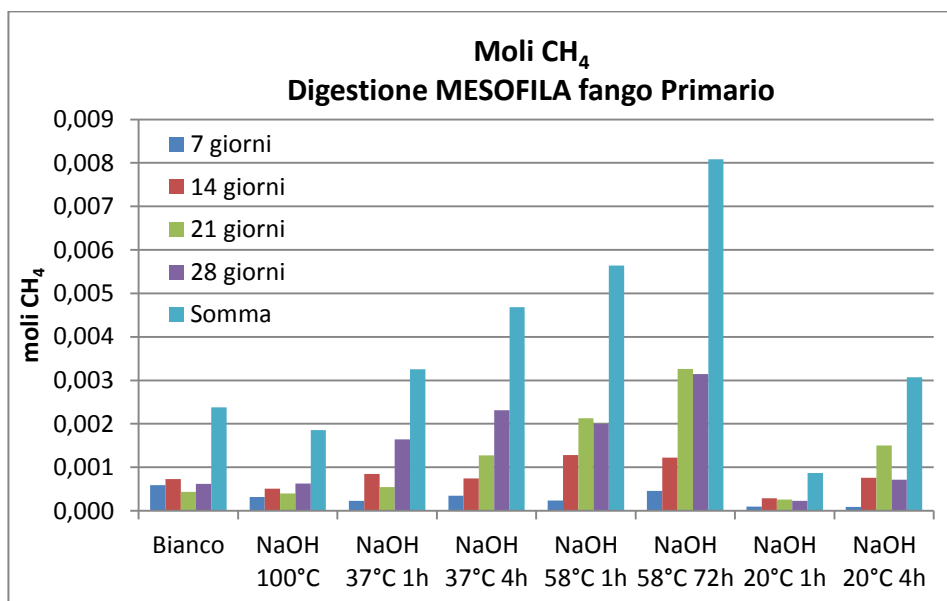


Figura 7.7. Moli di metano sviluppate durante la digestione mesofila del fango Primario

È quindi presumibile assumere che la migliore digeribilità del sistema vada di pari passo con il quantitativo di sostanza solubile, immediatamente disponibile, presente nella matrice di partenza e che l'utilizzo di un pretrattamento precedente la digestione abbia effettivamente una certa efficacia ed importanza ai fini della produzione di un biogas ricco qualitativamente e quantitativamente in metano.

Tuttavia i valori ottenuti con il pretrattamento a 100°C vanno contro tendenza, dato che questa matrice ha il maggiore rapporto CODs/CODt ma la quantità di metano prodotta è decisamente bassa, nonostante nel campione ci sia molta più sostanza solubilizzata rispetto agli altri.

I campioni pretrattati a 20°C mostrano ovviamente una digestione meno efficace rispetto a quelle condotte a 37 e 58°C, dato che il pretrattamento di solubilizzazione è stato meno intenso.

Oltre alle moli di metano è necessario valutare anche le moli di anidride carbonica prodotte, ovvero considerare il rapporto CH_4/CO_2 . In Figura 7.8 vengono riportati i rapporti per le varie digestioni.

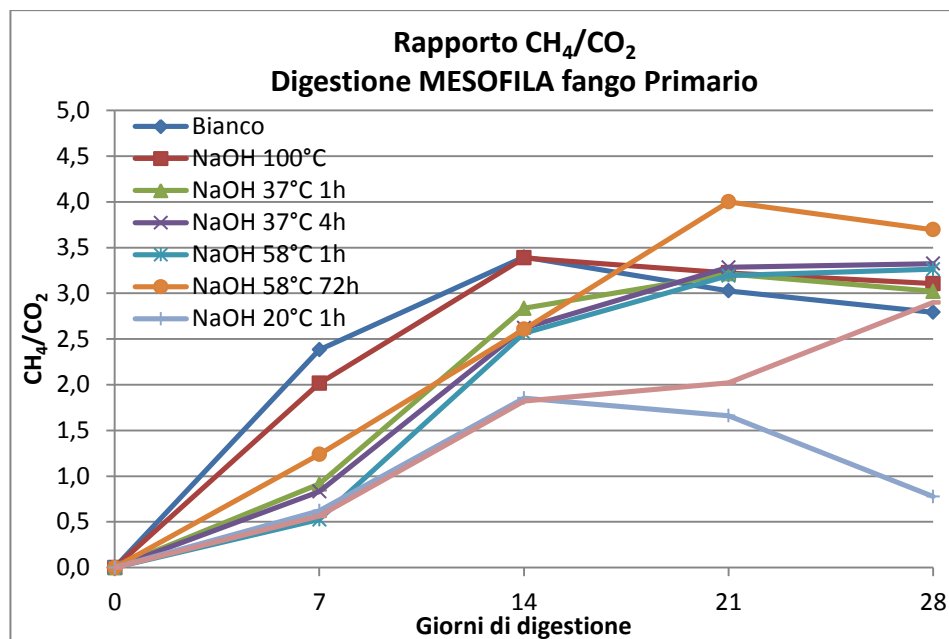


Figura 7.8. Rapporto metano/anidride carbonica durante la digestione mesofila del fango Primario

L'andamento del rapporto CH_4/CO_2 è in linea con quello della percentuale di metano prodotta, di conseguenza si osserva che il rapporto migliore viene ottenuto con il pretrattamento a 58°C per 72 h, anche se nelle prime due settimane il valore è ancora piuttosto basso, diversamente dal fango non pretrattato che mostra subito un rapporto abbastanza elevato, che si stabilizza intorno a 3 dopo le prime due settimane.

In Tabella 7.10 viene riportata anche la conversione percentuale del contenuto organico, espresso come moli di carbonio, in biogas, ovvero moli di metano e anidride carbonica.

I risultati sono coerenti con gli andamenti visti precedentemente, dato che comunque la concentrazione di carbonio nelle diverse matrici è pressoché identica, non essendo stato modificato il COD totale dai vari pretrattamenti subiti dai fanghi (Tabella 7.4). Risulta quindi che la conversione maggiore sia associata al pretrattamento di idrolisi basica condotto a 58°C per 72 h.

Tabella 7.10. Conversione percentuale al giorno 28 delle moli di carbonio iniziali in biogas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) per la digestione mesofila del fango Primario

	Conversione %
Bianco	1,57
NaOH 100°C	2,29
NaOH 37°C 1h	2,19
NaOH 37°C 4h	3,26
NaOH 58°C 1h	3,83
NaOH 58°C 72h	5,38
NaOH 20°C 1h	0,83
NaOH 20°C 4h	2,36

Da questa analisi quali-quantitativa si può concludere che le migliori condizioni per il pretrattamento del fango Primario, ai fini di condurre una successiva digestione mesofila, sono quelle di effettuare un processo di idrolisi basica con NaOH, a pH 10, mantenendo una temperatura di 58°C per 72 h, ovvero conducendo il pretrattamento nelle condizioni più severe possibili (escludendo il pretrattamento a 100°C).

Il pretrattamento a 100°C purtroppo non è riuscito ad avere la stessa efficacia degli altri, anche se si nota in Tabella 7.10 che la conversione percentuale è comunque maggiore del campione non pretrattato.

7.2.2. Digestione anaerobica termofila fango Primario

Di seguito (Figura 7.9) viene riportato l'andamento della percentuale di metano durante la digestione termofila del fango Primario.

Il processo di digestione termofila del fango Primario porta ad avere delle produzioni di biogas, in termini di $\%\text{CH}_4$, decisamente molto basse, tendenzialmente minori del 10%. Il processo termofilo quindi evidentemente non è adatto alla digeribilità del fango Primario.

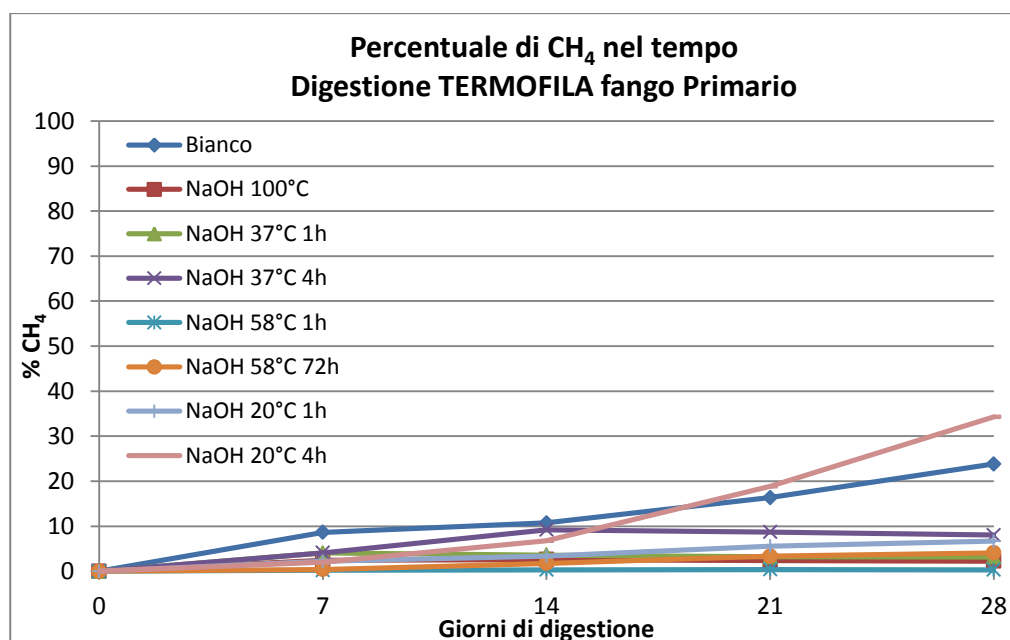


Figura 7.9. Andamento della percentuale di CH_4 durante la digestione termofila del fango Primario

La digestione termofila avrebbe dovuto richiedere tempi minori rispetto a quelli richiesti per la digestione mesofila, ovvero intorno ai 15-16 giorni, dato che la temperatura più alta avrebbe dovuto portare ad un'accelerazione delle reazioni coinvolte nel processo, mentre si osserva che alcuni campioni incrementano la loro produzione di metano proprio a partire dalla terza settimana, anche se la variazione è veramente minima. I restati campioni si assestano tutti sulle percentuali di metano che già sviluppavano nelle precedenti settimane.

Anche dal punto di vista dei volumi di gas sviluppati, la digestione non ha portato ai risultati sperati, dato che si prelevano quantità decisamente minori rispetto ai valori della digestione mesofila (confronta Figura 7.10 con Figura 7.6).

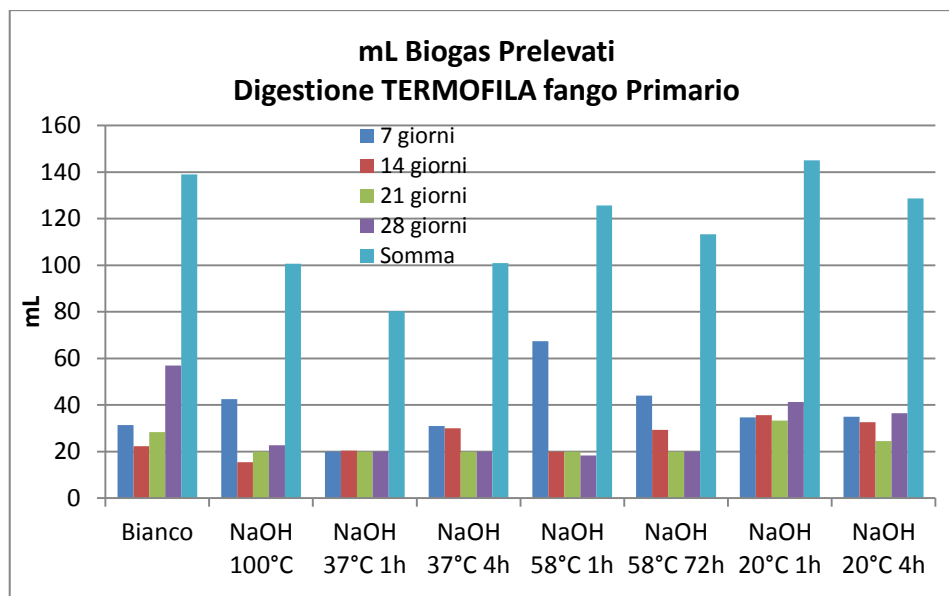


Figura 7.10. Andamento e somma dei volumi di biogas prelevati ai vari giorni di digestione termofila del fango Primario

Dai volumi prelevati, vengono calcolate le moli di metano prodotte, riportate in Figura 7.11.

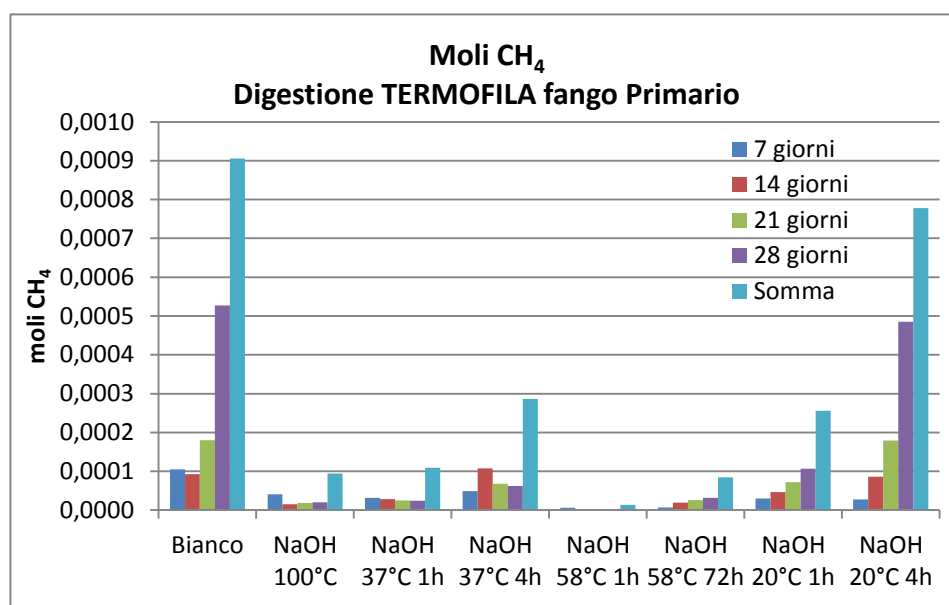


Figura 7.11. Moli di metano prelevate durante la digestione termofila del fango Primario

Dal grafico si osserva che non si riesce ad avere un correlazione tra i tipi di pretrattamenti effettuati su ogni campione e la quantità di metano prodotta, dato che le matrici che hanno portato alla maggior formazione di moli di CH₄ sono il fango non trattato e il fango sottoposto a idrolisi basica a temperatura ambiente (20°C) per 4 h.

In realtà si nota che gli elevati valori di moli per questi due campioni sono dovuti al fatto che nelle ultime due settimane questi hanno dato origine a un biogas con una percentuali di metano leggermente più elevata rispetto agli altri campioni, ma tuttavia decisamente bassa

rispetto alle specifiche richieste. Infatti, se si effettua un confronto rispetto alla digestione mesofila, in questo caso si ha una produzione di moli di CH_4 di un ordine di grandezza minore, passando da un massimo di 0,008 a un massimo di 0,0009 moli.

È interessante notare che in questo tipo di digestione, quella termofila, il pretrattamento peggiore risulta essere quello che invece aveva fornito responsi migliori nel caso del processo mesofilo, ovvero quello condotto a 58°C per 72 h. Questo dato è significativo per dimostrare la diversità dei due processi di digestione e che quindi necessitano di pretrattamenti diversi.

Nella Figura 7.12 viene riportato anche il rapporto CH_4/CO_2 durante la digestione dei vari campioni, dove si può notare che l'andamento è concordante con quello della percentuale di metano riportato in Figura 7.9, ovvero valori più elevati nelle ultime due settimane per i campioni Bianco e trattati a 20°C .

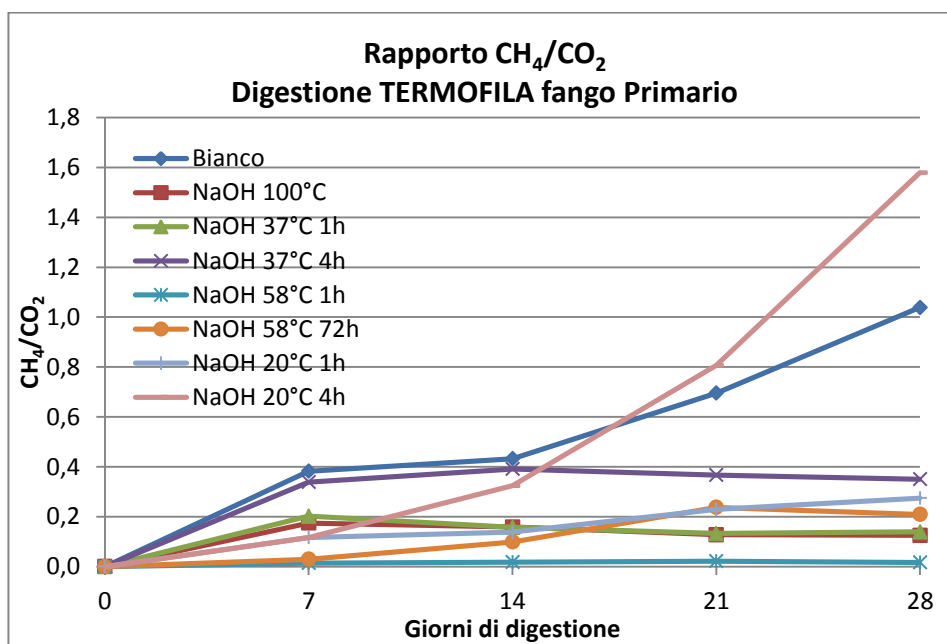


Figura 7.12. Rapporto metano/anidride carbonica durante la digestione termofila del fango Primario

Dai valori sopra riportati quindi sembra che i fanghi reagiscano meglio nel caso in cui il pretrattamento sia assente o decisamente blando, al contrario di quanto concluso per la digestione mesofila.

In Tabella 7.11. viene riportata la conversione percentuale riferita alle moli prelevate, dove si ha ulteriore conferma su quale siano le digestioni termofile più efficaci, il Bianco e il pretrattamento a 20°C . Da questi valori è evidente soprattutto la netta differenza di

produzione di biogas tra la digestione termofila e la digestione mesofila, dove veniva raggiunta una conversione maggiore anche del 5%, mentre in questo caso nella migliore delle condizioni non viene superato l'1%.

Tabella 7.11. Conversione percentuale al giorno 28 delle moli di carbonio iniziali in biogas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) per la digestione termofila del fango Primario

	Conversione %
Bianco	0,98
NaOH 100°C	0,33
NaOH 37°C 1h	0,35
NaOH 37°C 4h	0,47
NaOH 58°C 1h	0,37
NaOH 58°C 72h	0,35
NaOH 20°C 1h	0,70
NaOH 20°C 4h	0,80

7.2.3. Digestione anaerobica mesofila fango Secondario

Di seguito (Figura 7.13) viene riportato l'andamento della percentuale di metano durante la digestione mesofila del fango Secondario.

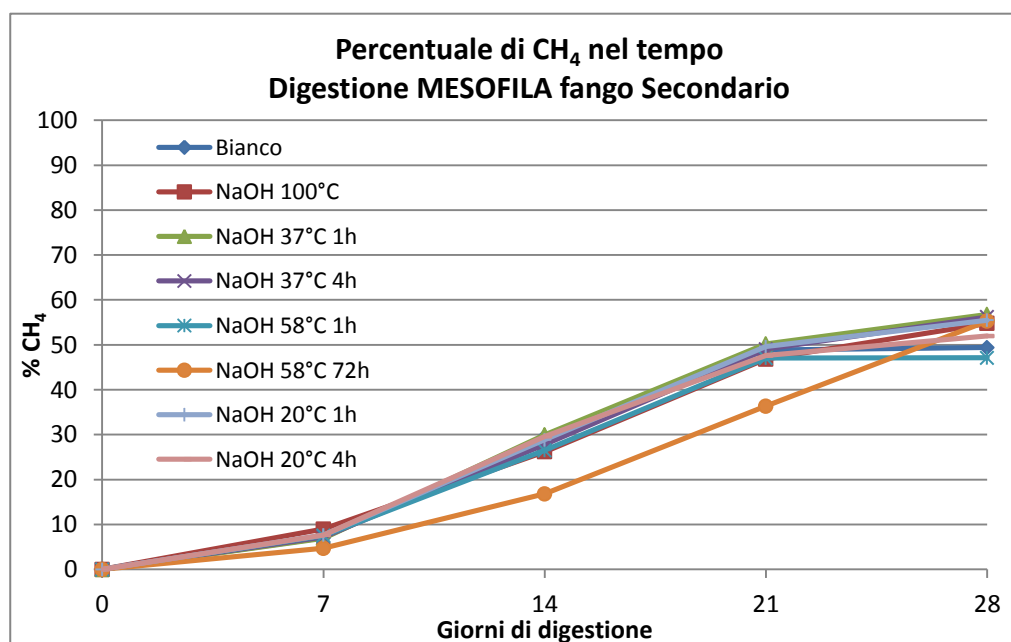


Figura 7.13. Andamento della percentuale di CH_4 durante la digestione mesofila del fango Secondario

In questo caso si nota come non ci sia una diretta correlazione tra i pretrattamenti effettuati sui campioni e il loro sviluppo di biogas; infatti quasi tutti mostrano lo stesso identico andamento e gli stessi valori di percentuale di metano nel biogas.

Confrontando i risultati di Figura 7.13 con quelli di Tabella 7.7 si deduce che il fatto di aver solubilizzato parte della materia organica non abbia contribuito a migliorare la digeribilità del sistema, dato che anche i campioni che hanno un rapporto CODs/CODt più elevato (per esempio quello pretrattato a 100°C) producono un biogas con contenuto di metano paragonabile a quello del campione non trattato.

Un campione differisce dagli altri nel suo andamento, ovvero il campione pretrattato a 58°C per 72 h; infatti, nonostante abbia un rapporto CODs/CODt decisamente elevato (15%) questo ha dei valori di percentuale di metano più bassi rispetto agli altri, in particolare nelle prime tre settimane di digestione, mentre incrementa la produzione negli ultimi sette giorni, arrivando a produrre un biogas con il 55% di CH₄, simile alla percentuale degli altri campioni. Questo andamento può essere dovuto proprio al tipo di pretrattamento a cui è stato sottoposto, dato che probabilmente la durata eccessiva della prova, 72 h, ha portato la matrice ad adattarsi alla temperatura di esercizio, 58°C, ovvero alle condizioni termofile. Di conseguenza quando il campione invece viene sottoposto alla digestione mesofila necessita di maggior tempo per riadattarsi alle condizioni di processo e solo nelle ultime settimane riesce a raggiungere la stabilità necessaria per produrre maggiori quantità di metano.

Si può notare come questo fenomeno sia decisamente diverso rispetto a quello che avviene nella digestione del fango Primario (Figura 7.5), dove invece il pretrattamento a 58°C per 72 h è quello più efficace. Questo può essere spiegato dalla differente natura delle due matrici: il fango Secondario deriva dai fanghi di supero di un processo di ossidazione biologica, quindi, a causa del processo a fanghi attivi utilizzato, ha una concentrazione di microrganismi maggiore rispetto al fango Primario, che non è stato messo in contatto con nessuna biomassa batterica. Il fango Secondario è quindi maggiormente soggetto alle problematiche connesse alla sopravvivenza e all'adattabilità di questi microrganismi, mentre il fango Primario ha una natura "meno biologica" e il pretrattamento più aggressivo aumenta solamente la quantità di materia organica solubile e più facilmente digeribile.

In Figura 7.14 vengono riportati i volumi di biogas prelevati durante la digestione. È evidente come non ci sia un andamento definito correlabile al tipo di matrice sottoposta al processo, dato che i volumi prodotti variano indipendentemente dalla temperatura e dal tempo di esercizio del pretrattamento effettuato.

Infatti si riscontra che i campioni che producono maggiori quantità di gas sono quelli pretrattati a 37°C per 1 h e a 20°C per 1 h e il campione non pretrattato. Si può affermare quindi, considerando anche la variabilità del sistema, che i volumi maggiori vengono prodotti dai fanghi pretrattati in maniera più blanda.

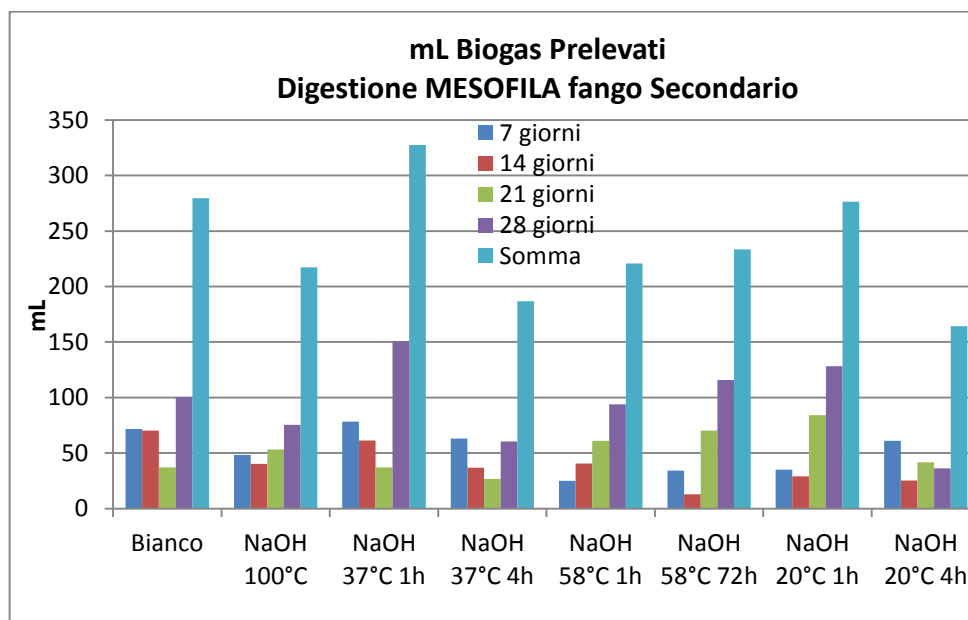


Figura 7.14. Andamento e somma dei volumi di biogas prelevati ai vari giorni di digestione mesofila del fango Secondario

Guardando i valori assoluti e confrontandoli con Figura 7.6. si osserva che comunque le quantità di biogas sviluppate sono paragonabili tra le due digestione (produzione massima circa 350 mL).

Tuttavia, dato che le percentuali di metano nel biogas sono minori, le moli prodotte durante la digestione anaerobica mesofila del fango Secondario (Figura 7.15) sono minori di quelle del fango Primario.

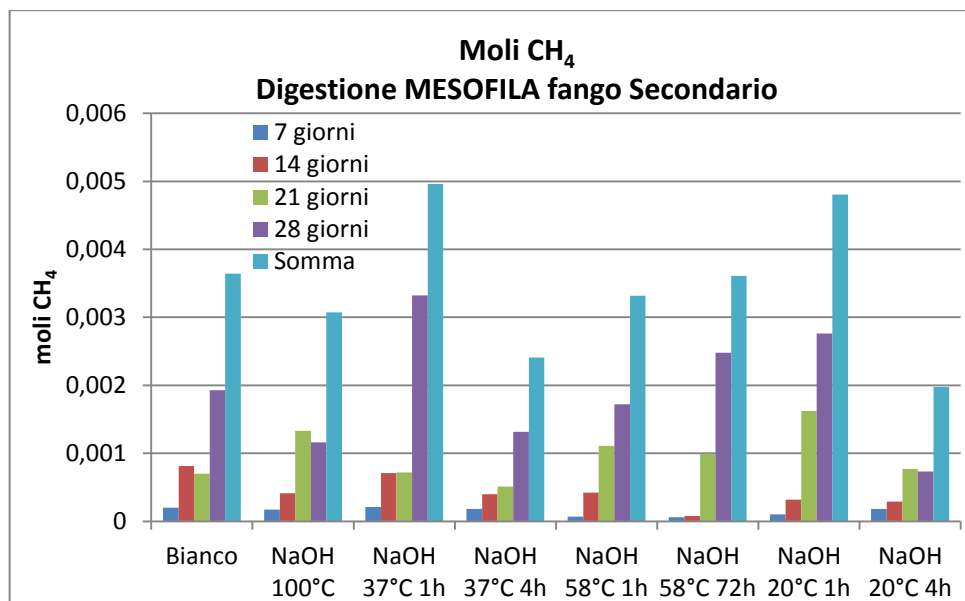


Figura 7.15 Moli di metano prelevate durante la digestione mesofila del fango Secondario

Per quanto riguarda il confronto tra i vari tipi di pretrattamento in termini di moli di metano prelevate, si riscontra la stessa tendenza osservata nei volumi biogas prelevati, dato che le percentuali di CH_4 erano uguali per tutti i campioni, eccetto quello pretrattato a 58°C per 72 h.

Per osservare la qualità del biogas prodotto si può andare a prendere in considerazione il rapporto CH_4/CO_2 , valutando i risultati riportati in Figura 7.16.

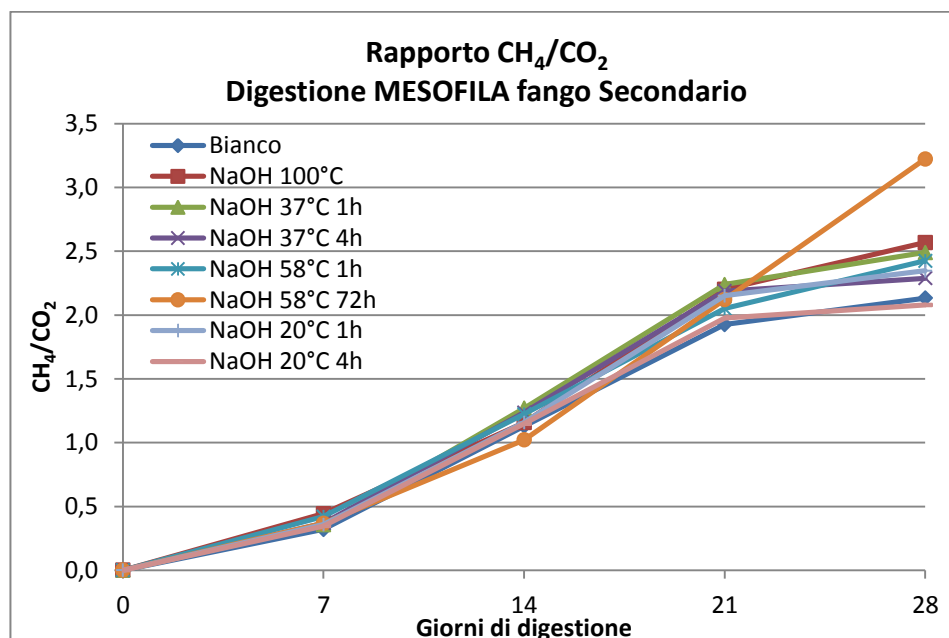


Figura 7.16. Rapporto metano/anidride carbonica durante la digestione mesofila del fango Secondario

Anche in questo caso si nota come tutti i campioni abbiano rapporti e andamenti simili con il procedere del processo di digestione. Anche il campione pretrattato a 58°C per 72 h ha un

andamento paragonabile con gli altri, salvo differenziarsi nell'ultima settimana di digestione, dove il rapporto aumenta leggermente, dato che la percentuale di CH_4 sale a discapito di quella di CO_2 .

Andando a valutare la conversione percentuale della sostanza organica in biogas, si nota come i valori siano decisamente minori rispetto alla digestione mesofila del fango Primario, dato che la quantità di moli sviluppate è minore e il contenuto organico all'interno delle matrici di partenza è più elevato, dato che i campioni hanno COD totali più alti. Questo fa sì che la conversione maggiore raggiungibile sia soltanto del 2,21%, nel caso del fango pretrattato a 37°C per 4 h.

Tabella 7.12. Conversione percentuale al giorno 28 delle moli di carbonio iniziali in biogas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) per la digestione mesofila del fango Secondario

	Conversione %
Bianco	1,78
NaOH 100°C	1,57
NaOH 37°C 1h	2,21
NaOH 37°C 4h	1,15
NaOH 58°C 1h	1,37
NaOH 58°C 72h	1,40
NaOH 20°C 1h	2,09
NaOH 20°C 4h	0,99

7.2.4. Digestione anaerobica termofila fango Secondario

Di seguito (Figura 7.17) viene riportato l'andamento della percentuale di metano durante la digestione termofila del fango Secondario.

In questo tipo di digestione si nota come il campione non pretrattato, Bianco, sia quello che ha dato i risultati peggiori in termini di percentuale di metano, mentre il campione pretrattato a 58°C per 72 h sia quello che ha dato i valori più elevati, soprattutto intorno al quattordicesimo giorno di digestione. In questo caso quindi il pretrattamento "coerente" con il tipo di digestione messa in atto, ovvero il pretrattamento condotto alla stessa temperatura a cui poi viene gestita la digestione, ha mostrato l'efficacia migliore tra i vari casi proposti, per quanto riguarda l'aspetto qualitativo del biogas.

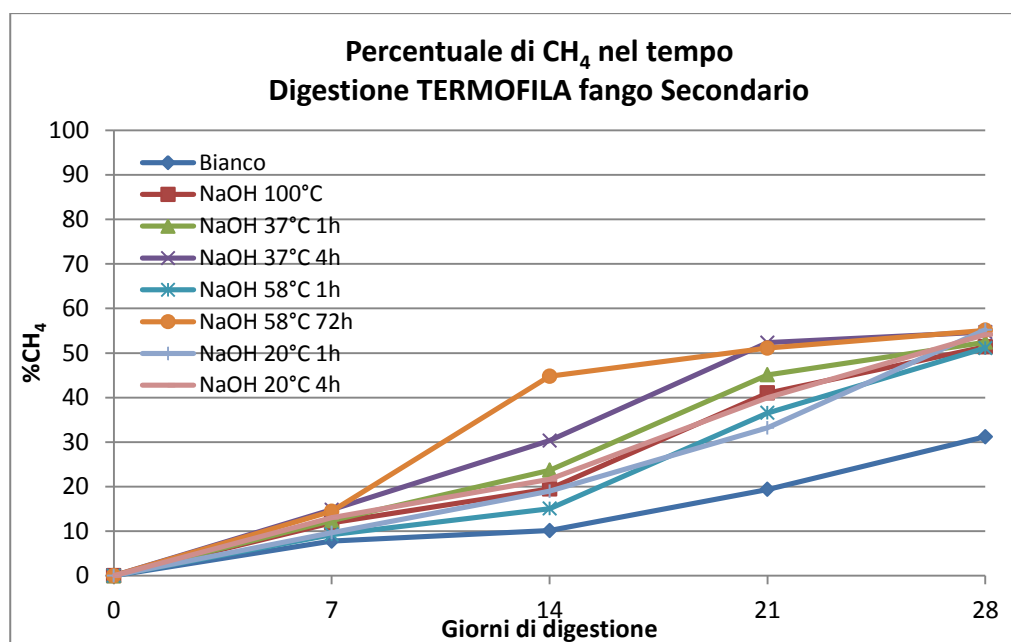


Figura 7.17. Andamento della percentuale di CH₄ durante la digestione termofila del fango Secondario

Confrontando i valori di Figura 7.17 con quelli di Figura 7.13 (digestione mesofila del fango Secondario) si nota che quest'ultimi sono leggermente più alti la prima settimana (10-14% contro 7-9%), ma successivamente, dalla seconda settimana in poi, variano decisamente da campione a campione a seconda del trattamento, mentre nel caso precedente mantenevano un andamento quasi identico da caso a caso.

Il confronto tra gli andamenti dei vari campioni sottoposti alla digestione termofila risulta essere scollegato dai valori di quantità di materia solubile presente nel fango, dato che non si ottiene una percentuale di metano maggiore nei casi in cui il rapporto CODs/CODt è più elevato; se si considera il campione pretrattato a 58°C per 72 h sembra effettivamente esserci questa relazione, ma osservando i campioni pretrattati a 100°C e a 37°C si può escludere questa ipotesi, visto che il secondo fornisce una % CH₄ più alta del primo, nonostante i rapporti siano invertiti (confronta Tabella 7.7).

In Figura 7.18 vengono riportati i volumi di biogas prelevati durante i vari giorni di digestione.

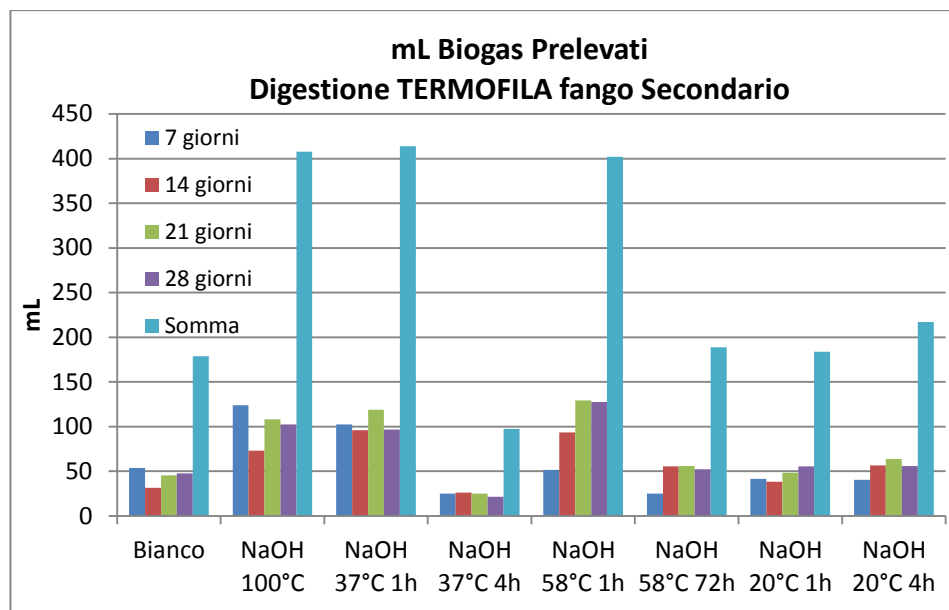


Figura 7.18. Andamento e somma dei volumi di biogas prelevati ai vari giorni di digestione termofila del fango Secondario

Il pretrattamento condotto a 58°C per 72 h, che fornisce la maggior percentuale di metano, in realtà produce quantità di gas decisamente basse, mentre i volumi maggiori sono forniti dai pretrattamenti condotti a 100°C, a 37°C per 1 h e a 58°C per 1 h. Questi volumi si assestano intorno ai 400 mL, valori che sono maggiori rispetto a tutti gli altri tipi di digestioni messe in atto, sia mesofile che termofile, anche del fango Primario.

Dall'andamento dei volumi prelevati si ricavano le moli prodotte durante la digestione, riportate in Figura 7.19.

I valori di moli prodotte rispecchiano l'andamento dei volumi prelevati, di conseguenza si ottiene che la maggior quantità di metano viene prelevata dai campioni pretrattati a 100°C, a 37°C per 1 h e a 58°C per 1 h.

Le moli ottenute da questo processo sono paragonabili a quelle ottenute dal processo di digestione mesofila del fango Secondario, ovvero con valori massimi intorno a 0,005 e si osserva anche che il pretrattamento migliore in entrambi i casi è quello condotto a 37°C per 1 h. Tuttavia in questo caso anche il pretrattamento a 58°C per 1 h risulta competitivo e questo potrebbe essere un ottimo risultato per quanto riguarda una futura possibilità di installare un impianto di digestione: la fase di preriscaldamento del fango prima di essere immesso nel digestore potrebbe essere associata alla fase di pretrattamento, unendo così i due passaggi e agevolando la digestione successiva.

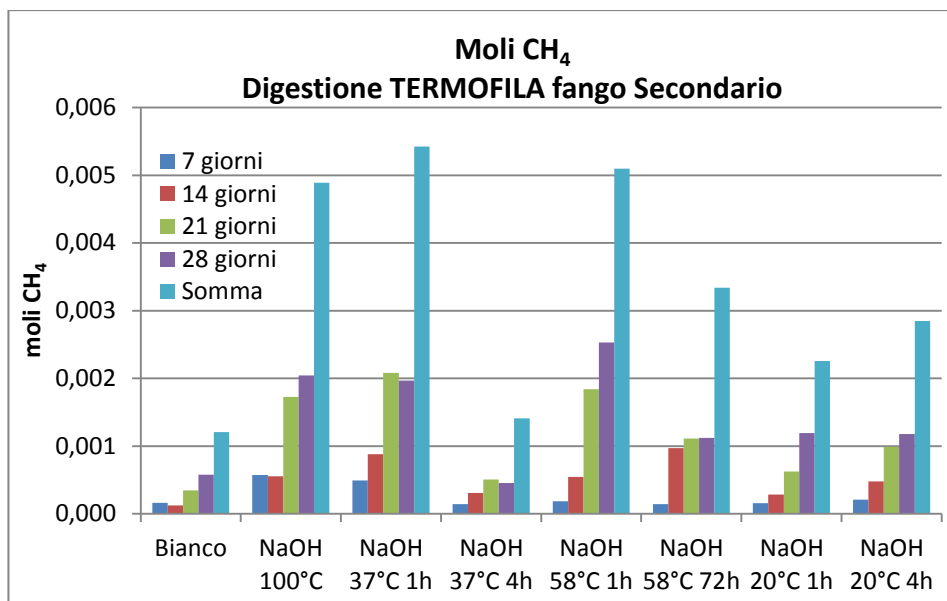


Figura 7.19. Moli di metano prelevate durante la digestione termofila del fango Secondario

Per effettuare un'analisi più efficace della qualità del biogas prodotto, in Figura 7.20 viene riportato il rapporto CH_4/CO_2 .

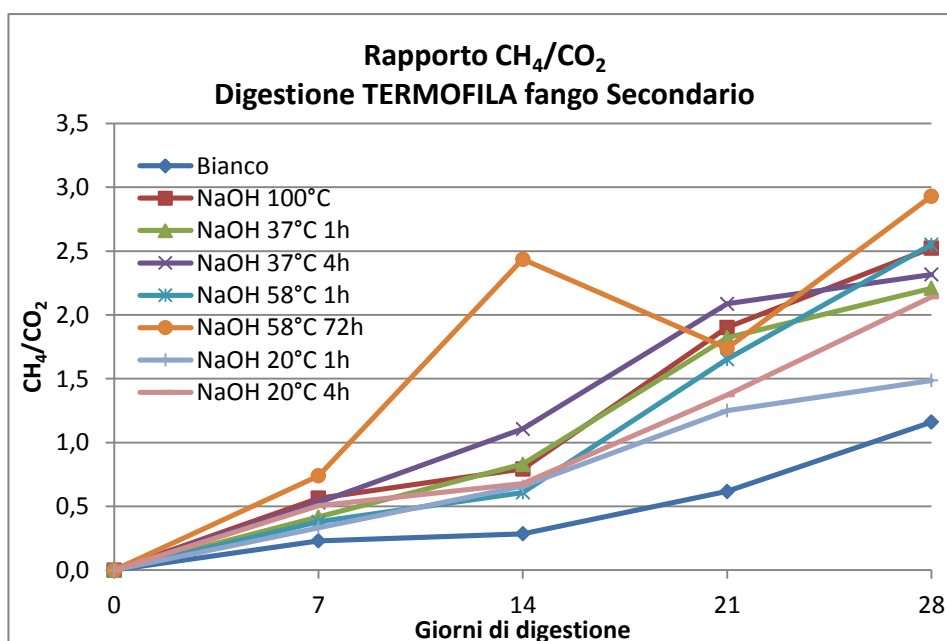


Figura 7.20. Rapporto metano/anidride carbonica durante la digestione termofila del fango Secondario

Il rapporto tra il metano e l'anidride carbonica all'interno del biogas si assesta nel range 2-2,5 intorno al giorno 28 per quasi tutti i campioni, con l'eccezione del campione pretrattato a 58°C per 72 h, che mostra un rapporto di circa 3. Questo ha anche un picco nell'andamento intorno alla seconda settimana, dovuto all'incremento improvviso della percentuale di metano (Figura 7.17) nel biogas. Nella successiva settimana, tuttavia, la percentuale di CH_4 non cambia mentre aumenta quella di CO_2 , di conseguenza si ha una diminuzione del

rapporto, salvo poi incrementare nuovamente nella settimana successiva. Questo andamento potrebbe essere una testimonianza di una certa instabilità del sistema.

I campioni che producono le più maggiori quantità di metano hanno tra loro un andamento paragonabile, in linea anche con i valori ottenuti durante la digestione mesofila del fango Secondario. Tuttavia, questi valori sono decisamente minori rispetto a quelli ricavabili dalla digestione mesofila del fango Primario, dove si arriva anche ad avere CH_4/CO_2 circa 4.

In Tabella 7.13 viene riportata la conversione del contenuto organico in biogas. I valori non mostrano alcuna novità in più rispetto alle informazioni fornite dai precedenti dati, confermando ulteriormente la maggiore efficacia del processo di idrolisi basica a 37°C per 1 h come pretrattamento rispetto agli altri.

Tabella 7.13. Conversione percentuale al giorno 28 delle moli di carbonio iniziali in biogas (CH_4+CO_2) per la digestione termofila del fango Secondario

	Conversione %
Bianco	1,01
NaOH 100°C	2,39
NaOH 37°C 1h	2,78
NaOH 37°C 4h	0,69
NaOH 58°C 1h	2,47
NaOH 58°C 72h	1,35
NaOH 20°C 1h	1,18
NaOH 20°C 4h	1,50

7.3. Caratterizzazione del fango prima e dopo la digestione

A seguito del processo digestivo, il fango residuo è stato caratterizzato, in modo da poter confrontare il biogas prodotto con i valori caratterizzanti il digestato e valutare così se si riscontra una possibile correlazione tra i due.

7.3.1. Digestione anaerobica mesofila fango Primario

Di seguito (Tabella 7.14) vengono riportate le variazioni avvenute durante la digestione per ogni parametro, ovvero la differenza tra le caratteristiche della miscela fango-inoculo prima della digestione e del digestato dopo.

Tabella 7.14. Variazione dei parametri caratteristici della miscela fango Primario-inoculo prima e dopo la digestione mesofila

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
ΔCODt (%)	-11	-4	-24	-31	-37	-38	-21	-17
ΔCODs (%)	-52	-60	-33	-44	-31	-57	-56	29
ΔST (%)	-4	-8	-18	-11	-32	-11	-7	-5
ΔSTV (%)	-7	-14	-27	-19	-43	-19	-19	-15
$\Delta\text{N}_{\text{tot}}$ (%)	-30	11	6	4	-8	-7	-4	-3
$\Delta\text{N-NH}_4$ (%)	49	145	24	59	79	23	76	82
$\Delta\text{solfuri}$ (%)	-53	-51	-61	-36	78	41	-56	27
ΔpH	0,23	0,53	0,46	0,31	0,18	0,33	0,33	0,22

Prendendo in considerazione la variazione di COD totale, si nota come la diminuzione maggiore si abbia con i fanghi pretrattati a 37 a 58°C, ovvero nei campioni in cui si ha lo sviluppo di maggiori moli di metano (confronta Figura 7.7); nel campione pretrattato a 58°C per 72 h infatti si ha una diminuzione del 38% di COD totale rispetto a quello di partenza.

Il COD solubile (Figura 7.21) diminuisce in maniera più evidente rispetto a quello totale, segno che i microrganismi utilizzano preferibilmente come substrato la materia organica solubilizzata piuttosto che quella ancora aggregata o costituita da macromolecole come grassi e proteine. Anche per questo parametro si ha una netta riduzione nel caso del campione pretrattato a 58°C per 72 h, ma valori elevati si riscontrano anche per il campione trattato a 100°C (60%).

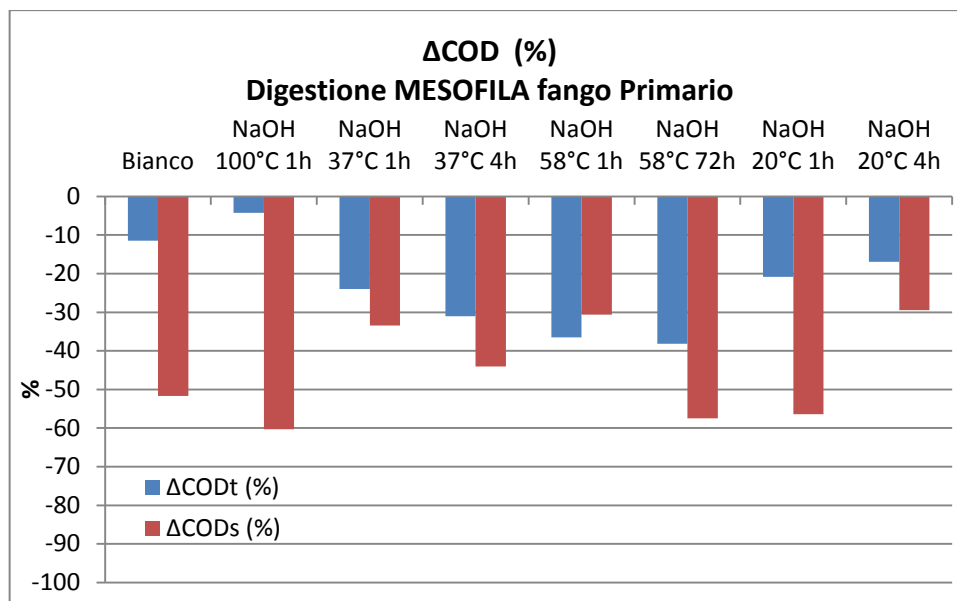


Figura 7.21. Variazione del COD totale e solubile del fango Primario dopo digestione mesofila

Nel consumo di solidi, si nota come diminuisca maggiormente il consumo di solidi volatili che quello dei solidi totali, come ci si aspetterebbe dato che i microrganismi si vanno a nutrire della parte organica. Infatti si nota in Tabella 7.15 come il rapporto STV/ST diminuisca da prima a dopo la digestione.

Tabella 7.15. Rapporto percentuale STV/ST prima e dopo la digestione mesofila del fango Primario

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
STV/ST pre-digestione	46%	37%	46%	45%	43%	41%	46%	45%
STV/ST post-digestione	39%	34%	40%	40%	35%	37%	38%	40%

Per quanto riguarda la variazione della concentrazione di azoto, si nota come questa sia variabile a seconda dei campioni. Le variazioni della concentrazione di azoto totale sono comunque minime tra i campioni prima e dopo la digestione e si può assumere che in realtà non si modifichi molto a fine processo, dato che si ha un bilanciamento tra la produzione di ammoniaca e la concentrazione del fango, dovuta alla produzione di biogas e vapor acqueo.

Invece si modifica decisamente la concentrazione di azoto ammoniacale nei digestati, dato che questo aumenta notevolmente, anche del 150%, dopo il processo digestivo. Questo è dovuto all'azione dei microrganismi che sono andati a demolire le macromolecole, come proteine, nelle loro unità monomeriche ed hanno portato alla trasformazione dell'azoto

organico in azoto ammoniacale. Questo in parte è stato liberato sotto forma di ammoniaca, ma la maggior parte è rimasta concentrata nel fango.

L'incremento maggiore è avvenuto nel campione pretrattato a 100°C, che differisce notevolmente dagli altri (150% contro 50-70%) e questo potrebbe essere uno dei motivi per cui la digestione non ha confermato i presupposti attesi, ovvero una instabilità del sistema dovuta a variazioni eccessive di alcuni parametri. La concentrazione di ammoniaca all'interno del sistema è infatti uno dei parametri da controllare affinché il sistema risulti stabile.

La concentrazione di solfuri dopo la digestione è molto varia e si riscontra che in alcuni casi questa è diminuita e in altri è aumentata. Questa concentrazione deve essere confrontata con le quantità di H₂S sviluppate durante il processo di digestione, riportate in Figura 7.22.

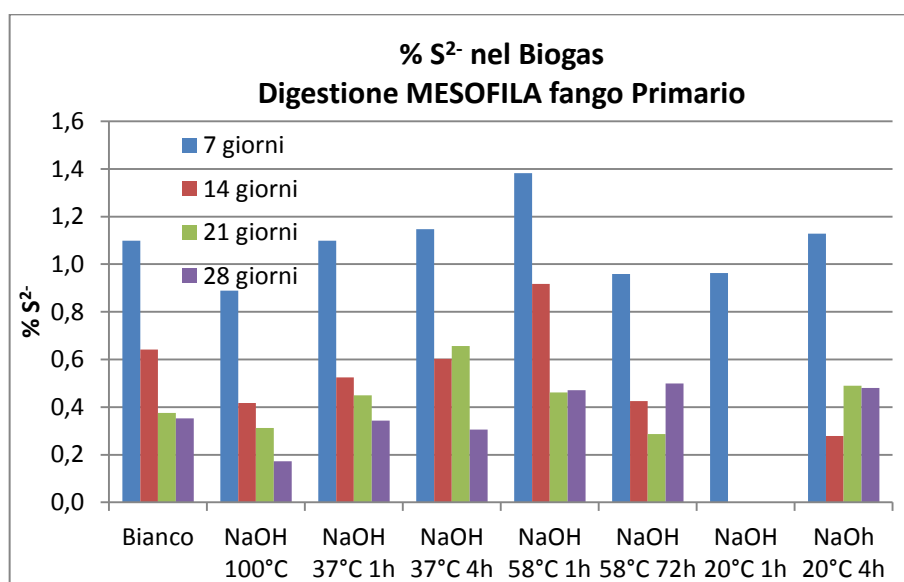


Figura 7.22. Percentuale di S²⁻ all'interno del biogas sviluppato durante la digestione mesofila del fango Primario

Dal grafico si nota come la quantità di acido solfidrico sviluppato diminuisca andando avanti man mano nella digestione, passando da un iniziale 1% a circa lo 0,2% nel biogas. I valori tra i vari campioni sono abbastanza paragonabili, si nota solo uno sviluppo leggermente maggiore per quanto riguarda il campione pretrattato a 58°C, mentre il campione pretrattato a 20°C per 1 h dopo la prima settimana comincia a produrre del biogas in cui non è presente H₂S.

Questi valori sono abbastanza discordanti con quelli riportati in Tabella 7.14, dove invece viene segnato un aumento della concentrazione di solfuri per il campione pretrattato a 58°C e una diminuzione per quello pretrattato a 20°C. Si deve comunque tenere di conto del fatto

che un possibile aumento dei solfuri nella matrice può essere dovuto alla demolizione delle macromolecole ad opera dei microrganismi.

Infine si nota un leggero aumento in tutti i casi del pH nei digestati: lo spostamento a pH più basici può essere attribuibile alle sostanze prodotte dal processo di digestione (ammoniaca) e a quelle che lasciano l'ambiente di digestione, ovvero anidride carbonica, acido solfidrico e gli acidi grassi volatili. Nessuno dei campioni comunque supera il livello critico per condurre la digestione anaerobica, ovvero un pH maggiore di 8.

Un altro parametro analizzato sul digestato è il contenuto di acidi grassi volatili (VFA), ovvero gli acidi a catena corta che si sviluppano durante il processo digestivo. Questi sono i prodotti caratteristici della fase di acidogenesi, derivanti da molecole più complesse come zuccheri, amminoacidi e acidi grassi a catena lunga (confronta par. 2.3).

L'analisi di questo parametro, il cui metodo è descritto in Allegato G, permette di valutare a che punto del processo digestivo si trovi il substrato, osservando in particolar modo il contenuto di acido acetico, che è l'ultimo prodotto che porta poi alla formazione di metano. Un'informazione più utile potrebbe essere fornita dall'andamento dei VFA durante la digestione, ma questo monitoraggio non è possibile con il sistema sperimentale di digestione allestito. Elevate concentrazioni di VFA nel digestato possono comunque indicare problemi di inibizione o tossicità, mentre basse concentrazioni sono segnale di un efficace processo digestivo.

In Figura 7.26 viene mostrata la concentrazione degli acidi grassi volatili a fine digestione per il processo mesofilo del fango Primario. Sono riportati in grafico solamente i campioni ritenuti più significativi per quanto riguarda il processo digestivo.

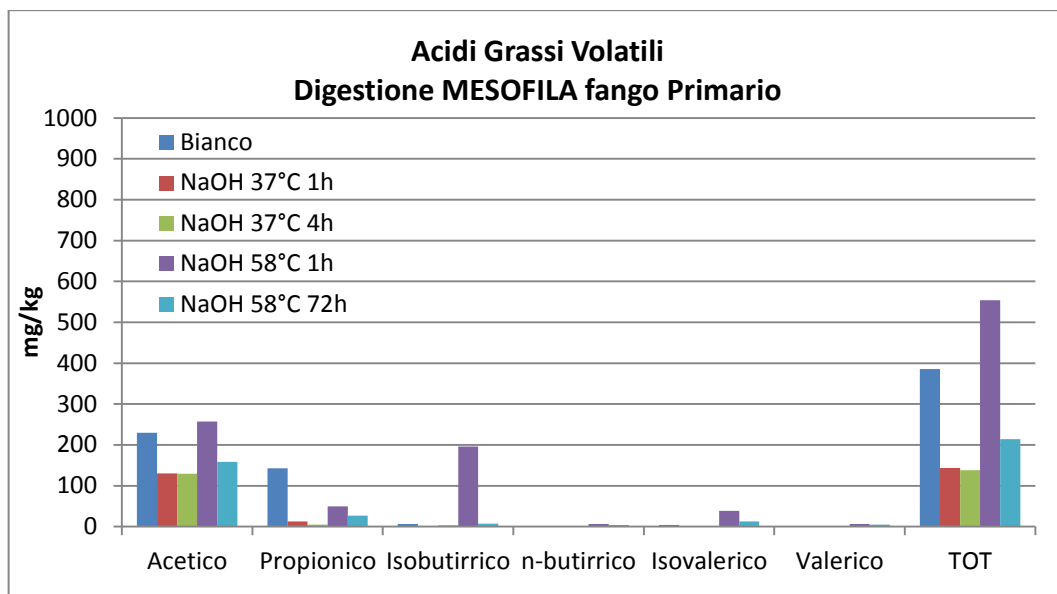


Figura 7.23. Contenuto di VFA nel digestati mesofili fango Primario

La concentrazione di questi acidi è piuttosto bassa e questo indica che il processo è stabile e si ha una buona capacità di trasferimento dai batteri acidificanti a quelli metanigeni; in effetti la digestione ha mostrato ottimi risultati in termini di produzione di moli di metano. Soprattutto si nota che gli acidi grassi a catena più lunga, come acido valerico e butirrico, sono quasi del tutto assenti, mentre quello a concentrazione maggiore è l'acido acetico. Questo è concordante con l'andamento del processo digestivo, dove i VFA si trasformano in CH_3COOH , H_2 e CO_2 , substrati per la produzione di metano.

7.3.2. Digestione anaerobica termofila fango Primario

Di seguito (Tabella 7.16) vengono riportate le variazioni avvenute durante la digestione per ogni parametro, ovvero la differenza tra le caratteristiche della miscela fango-inoculo prima e dopo la digestione.

Tabella 7.16. Variazione dei parametri caratteristici della miscela fango Primario-inoculo prima e dopo la digestione termofila

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
ΔCODt (%)	-2	-2	0	-1	-10	-9	-5	-13
ΔCODs (%)	87	70	121	98	47	69	107	95
ΔST (%)	-8	-3	0	-2	-10	-10	-8	-8
ΔSTV (%)	-12	-10	-3	-1	-10	11	-12	-15
$\Delta\text{N}_{\text{tot}}$ (%)	-11	44	0	-4	19	3	-5	-5
$\Delta\text{N-NH}_4$ (%)	62	159	73	70	69	25	77	74
$\Delta\text{solfori}$ (%)	-47	88	-54	-48	48	9	-51	-52
ΔpH	0,15	0,64	0,35	0,12	0,73	0,71	0,02	0,31

In questo caso si nota come il decremento del COD totale prima e dopo la digestione sia decisamente basso rispetto al caso precedente, dove si aveva una diminuzione anche del 40%. Dopo questa digestione invece la maggior diminuzione risulta essere quella del fango pretrattato con NaOH a 20°C per 4 h (il pretrattamento che ha dato risultati migliori in termini di produzione di moli di CH₄), intorno al 13%. Questo dato risulta concordante con l'efficacia della digestione anaerobica, dove lo sviluppo di moli di metano è stato decisamente basso. Le percentuali di CH₄ infatti si assestano intorno al 10%.

Si osserva, invece (Figura 7.24), una netta differenza per quanto riguarda il COD solubile: questo aumenta molto in tutti i casi, con percentuali che vanno dal 50 al 120%. È quindi plausibile supporre che il mantenimento del sistema a 58°C per tutta la durata della digestione abbia portato alla solubilizzazione di una buona parte della frazione organica. I microrganismi sono andati a consumare solo una minima quantità di questa parte, che quindi ha portato all'incremento di COD solubile rispetto alla miscela predigestione..

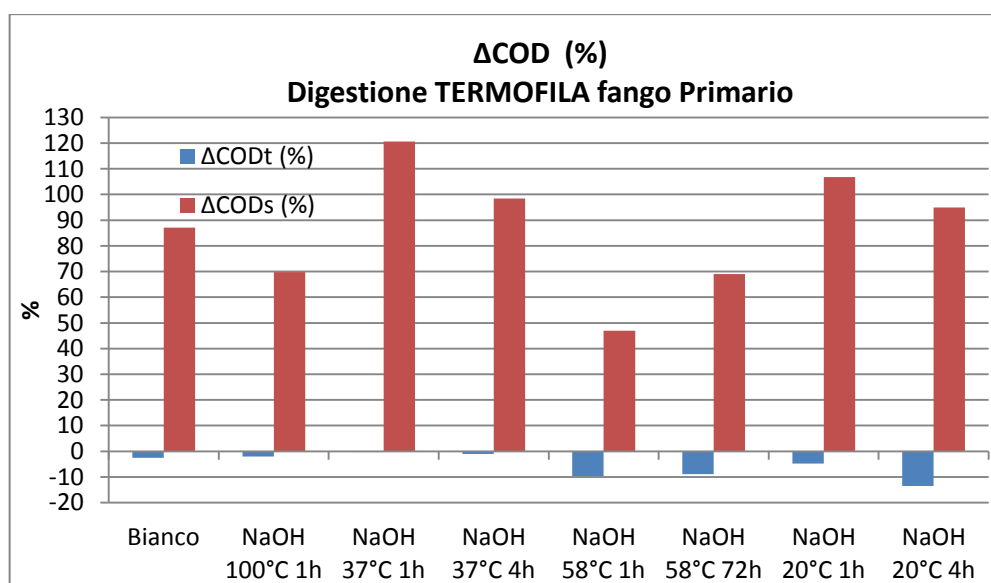


Figura 7.24. Variazione del COD totale e solubile del fango Primario dopo digestione termofila

Andando ad osservare il consumo dei solidi in Tabella 7.17, si nota come in questo caso non vi sia una netta variazione del rapporto STV/ST prima e dopo la digestione anaerobica.

Tabella 7.17. Rapporto percentuale STV/ST prima e dopo la digestione termofila del fango Primario

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
STV/ST pre-digestione	46%	37%	46%	45%	43%	41%	46%	45%
STV/ST post-digestione	47%	36%	45%	45%	43%	42%	44%	42%

Per quanti riguarda il contenuto di azoto, anche in questo caso quello ammoniacale aumenta rispetto alle condizioni di partenza, a causa dell'opera di degradazione da parte dei microrganismi, mentre quello totale è variabile.

Il contenuto di solfuri deve essere paragonato allo sviluppo di H_2S nel biogas per avere un'informazione completa. Le percentuali di H_2S sono riportate in Figura 7.25.

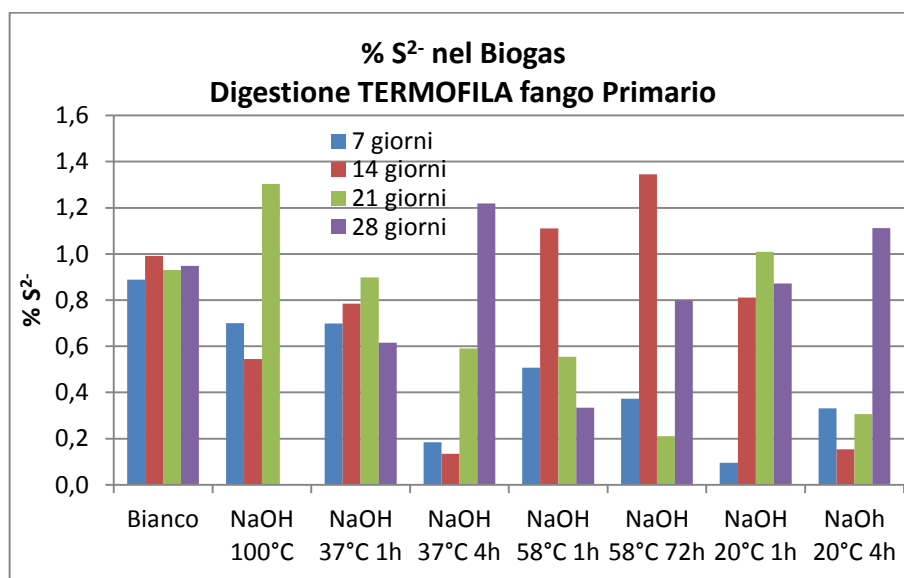


Figura 7.25. Percentuale di S^{2-} all'interno del biogas sviluppato durante la digestione termofila del fango Primario

In questo caso si nota come la produzione di H_2S nel biogas non abbia un andamento definito, dato che in alcuni casi lo sviluppo aumenta, in altri diminuisce e in altri ancora raggiunge dei massimi a metà digestione per poi diminuire successivamente. Comunque in media i campioni sviluppano circa lo 0,8% di H_2S .

Anche per questa digestione i valori di solfuri riguardanti il digestato e quelli nel biogas non sono tra loro molto concordanti. Valgono quindi gli stessi ragionamenti effettuati sulla digestione precedente.

Sono riportate in Figura 7.26 le concentrazioni degli acidi grassi volatili di alcuni campioni dopo la digestione.

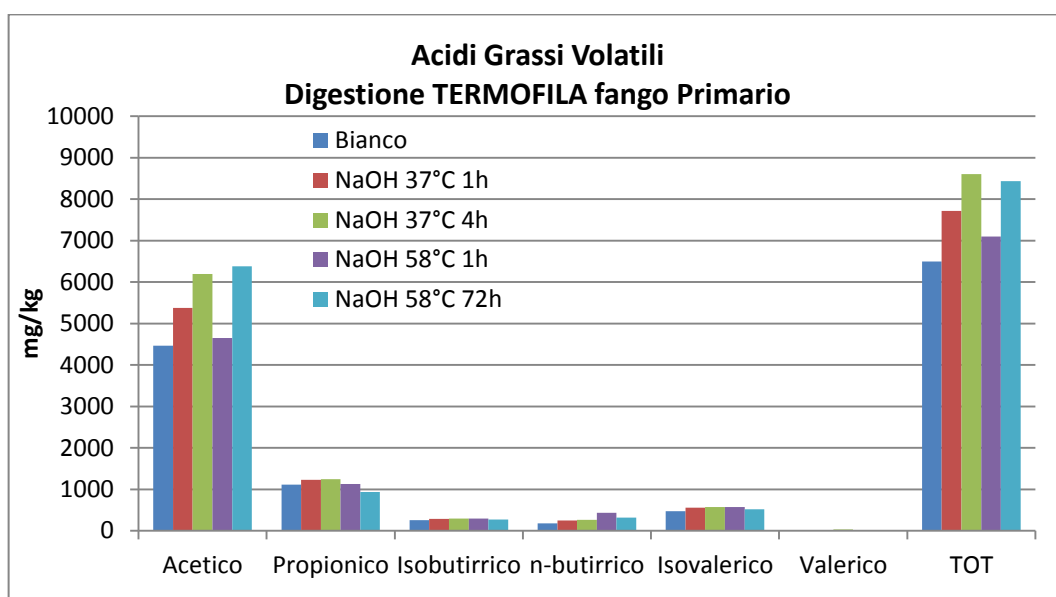


Figura 7.26. Contenuto VFA nei digestati termofili fango Primario

In questo caso si nota che le concentrazioni degli acidi grassi volatili sono molto più elevate: si passa da concentrazioni di VFA totali tra i 200-600 mg/kg per la digestione mesofila a concentrazioni di 6.000-8.000 mg/kg, ovvero di un ordine di grandezza superiore. Questo dato spiega il motivo per cui la digestione termofila è andata decisamente peggio rispetto a quella mesofila, evidentemente per una scarsa efficienza dell'attività biologica nella fase metanigena, di cui è testimonianza soprattutto l'elevato valore della concentrazione di acido acetico (4.000-6.000 mg/kg) in tutti i digestati. Le concentrazioni degli altri acidi invece sono molto più basse, tutti inferiori ai 1.000 mg/kg. Questo fa presupporre, quindi, che al processo manchi l'ultima fase, ovvero quella di conversione dell'acido acetico in metano, e spiegherebbe così come mai si siano sviluppate così poche moli di CH_4 .

Di seguito in Tabella 7.18 e Tabella 7.19 vengono riportate le variazioni delle concentrazioni di metalli e anioni in seguito alle digestioni mesofile e termofile, in confronto con il fango pre-digestione. I digestati che vengono riportati sono il campione non pretrattato e quello pretrattato che ha portato ad una digestione migliore in termini di produzione di metano.

Tabella 7.18. Variazioni della concentrazione di metalli dopo le digestioni mesofile e termofile del fango Primario

Fango Primario (mg/kg)	Bianco Pre- digestione	Digestati mesofili		Digestati termofili	
		Bianco	NaOH 58°C 72h	Bianco	NaOH 20°C 4h
Antimonio	<2	<2	<2	<2	<2
Alluminio	132	80	92	106	74
Argento	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenico	<2	<2	<2	<2	<2
Bario	<5	<5	<5	<5	<5
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	<50	<50	<50	<50	<50
Cadmio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Calcio	5.720	2.540	3.680	3.430	2.650
Cromo TOT	479	259	382	359	298
Fosforo	159	118	142	355	514
Cobalto	<2	<2	<2	<2	<2
Ferro	339	229	311	280	216
Magnesio	297	222	273	250	178
Manganese	8,0	<5	6,8	6,4	5,7
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	2,3	1,8	1,7	1,8	1,3
Piombo	<2	<2	<2	<2	<2
Potassio	254	165	169	172	158
Rame	20,9	14,1	17,9	19,2	15,3
Stagno	<1	<1	<1	<1	<1
Stronzio	7,0	<5	5,6	5,4	<5
Vanadio	<5	<5	<5	<5	<5
Silicio	140	134	153	161	118
Sodio	4.650	4.110	4.070	5.080	5.270
Zinco	12,7	10,9	11,7	11,4	8,0
Zolfo	2.450	1.190	1.380	1.220	1.180

Tabella 7.19. Variazioni della concentrazione degli anioni dopo le digestioni mesofile e termofile del fango Primario

Fango Primario (mg/L)	Bianco Pre- digestione	Digestati mesofili		Digestati termofili	
		Bianco	NaOH 58°C 72h	Bianco	NaOH 20°C 4h
Azoto Nitrico	<0,54	<0,54	<0,54	<0,54	<0,54
Azoto Nitroso	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	0,35
Cloruri	5.110	3.950	4.880	4.080	140
Fluoruri	7,08	<0,02	<0,02	<0,02	14,0
Solfati	1.490	66	19	38	50

7.3.3. Digestione anaerobica mesofila fango Secondario

Di seguito (Tabella 7.20) vengono riportate le variazioni avvenute durante la digestione per ogni parametro, ovvero la differenza tra le caratteristiche della miscela fango-inoculo prima e dopo la digestione mesofila del fango Secondario.

Tabella 7.20. Variazione dei parametri caratteristici della miscela fango Secondario-inoculo prima e dopo la digestione mesofila

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
ΔCODt (%)	-7	-5	-6	-6	-10	-7	-5	-8
ΔCODs (%)	58	-19	102	64	-9	-21	91	83
ΔST (%)	-9	-11	-10	-11	-10	-9	-13	-16
ΔSTV (%)	-14	-19	-15	-17	-16	-14	-20	-21
ΔNtot (%)	8	19	9	3	0	0	2	2
ΔN-NH4 (%)	133	147	146	73	73	22	124	125
Δsolfori(%)	22	146	199	52	26	22	33	52
ΔpH	0,29	0,52	0,40	0,38	0,46	0,56	0,17	0,60

Il consumo di carbonio organico risulta essere più basso di quello della digestione mesofila del fango Primario ed in effetti le moli di biogas prodotte sono leggermente inferiori. Data la variabilità del dato inoltre si può assumere che in questo caso le percentuali rappresenti più o meno lo stesso consumo di COD, quindi non possono essere presi questi valori per effettuare un confronto tra le varie digestioni. Di conseguenza il confronto tra questi valori e quelli ottenuti analizzando il consumo di metano nel biogas (Figura 7.15) non si possono ritenere discordanti.

Da Figura 7.27 si può notare come il consumo di COD solubile sia decisamente altalenante tra i vari campioni, dove in alcuni casi questo diminuisce dopo la digestione e in altri aumenta. Considerando il campione che ha mostrato la migliore risposta alla digestione anaerobica, ovvero quello pretrattato a 37°C per 4 h, questo ha il maggior incremento di frazione organica in fase solubile dopo la digestione. Si può quindi supporre che la maggiore solubilizzazione durante la fase di digestione abbia portato a facilitare l'attività dei microrganismi e di conseguenza ad una maggiore quantità di metano.

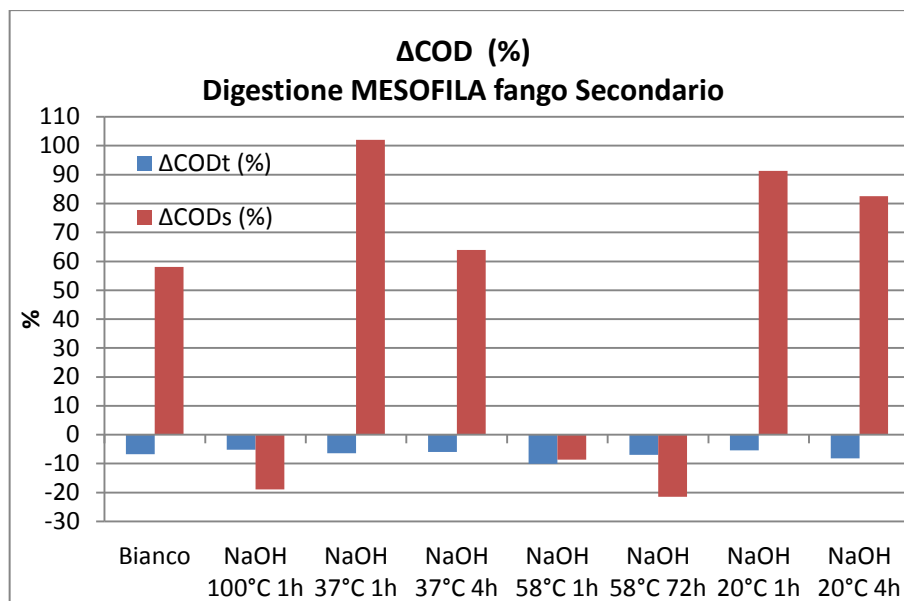


Figura 7.27. Variazione del COD totale e solubile del fango Secondario dopo digestione mesofila

Anche in questo caso, come per la digestione mesofila del fango Primario, si nota che vi è una leggera diminuzione del rapporto STV/ST prima e dopo la digestione, come riportato in Tabella 7.21.

Tabella 7.21. Rapporto percentuale STV/ST prima e dopo la digestione mesofila del fango Secondario

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
STV/ST pre-digestione	66%	62%	63%	62%	63%	62%	62%	62%
STV/ST post-digestione	61%	56%	58%	57%	58%	58%	57%	58%

Per quanto riguarda il contenuto di azoto, quello totale aumenta in tutti i casi, a causa evidentemente alla concentrazione del fango, dato lo sviluppo anche di vapore d'acqua durante la digestione. Anche l'azoto ammoniacale aumenta, soprattutto maggiormente nei campioni nei quali la digestione anaerobica è stata più efficace.

In questo caso il contenuto di solfuri nel digestato aumenta dopo la digestione, per tutti i campioni. Tuttavia nel biogas vi è comunque un buon sviluppo di H₂S, paragonabile alle altre digestioni, tra lo 0,8 e l'1%, come mostrato in Figura 7.28.

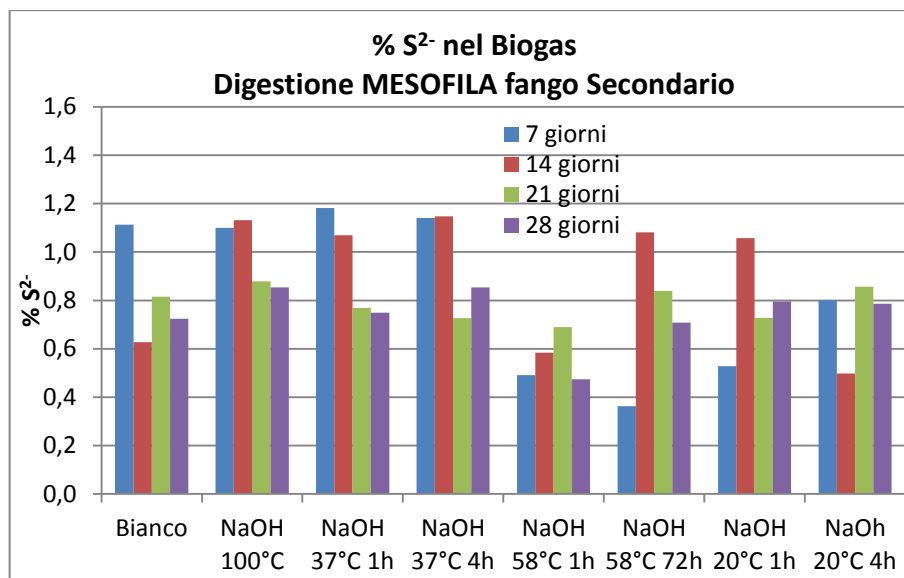


Figura 7.28. Percentuale di S²⁻ all'interno del biogas sviluppato durante la digestione mesofila del fango Secondario

In Figura 7.29 vengono riportate le concentrazioni degli acidi grassi volatili. Per questa digestione i valori sono abbastanza bassi, concordanti quindi con una buona produzione di metano, con concentrazioni di VFA totali intorno tra i 1.000 e i 2.000 mg/kg. Spicca tra questi il campione pretrattato a 58°C per 72 h, che ha una concentrazione leggermente più alta rispetto agli altri.

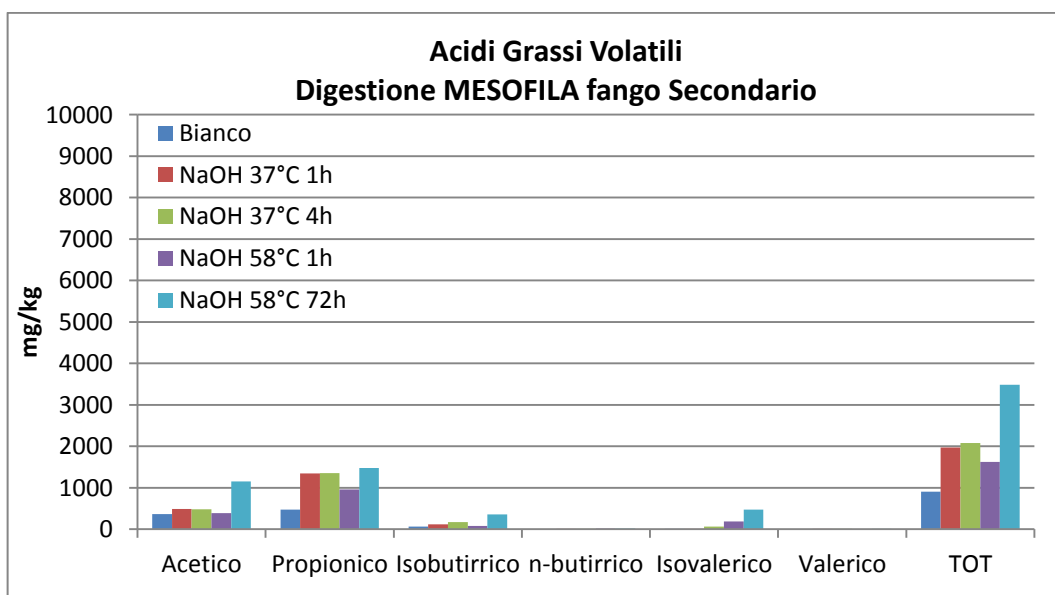


Figura 7.29. Contenuto VFA digestati mesofili fango Secondario

In questi digestati si nota che la concentrazione dell'acido propionico è maggiore di quella dell'acido acetico: questo potrebbe voler significare che la quantità di sostanza organica trasformata in acido acetico tende a convertirsi in metano, ma che si ha un leggero accumulo

di acido propionico che non si converte in acido acetico. Questo può essere dovuto al fatto che il suo turnover è piuttosto elevato (circa 1 ora): l'inibizione del meccanismo di degradazione del propionato, pertanto, può portare ad un repentino aumento della sua concentrazione che può risultare tossica. Il limite di tossicità per il propionato sembra attestarsi intorno a 3000 mg/kg, ma in questo caso la sua concentrazione risulta essere al di sotto di tale limite.

7.3.4. Digestione anaerobica termofila fango Secondario

In Tabella 7.22. vengono riportate le variazioni avvenute durante la digestione per ogni parametro, ovvero la differenza tra le caratteristiche della miscela fango-inoculo prima e dopo la digestione termofila del fango Secondario.

Tabella 7.22. Variazione dei parametri caratteristici della miscela fango Secondario-inoculo prima e dopo la digestione termofila

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
ΔCODt (%)	0	-20	-26	-4	-14	-10	-11	-15
ΔCODs (%)	349	13	241	180	76	1	207	198
ΔST (%)	-11	-13	-22	-4	-5	-5	-7	-11
ΔSTV (%)	-16	-21	-29	-12	-14	-12	-17	-23
$\Delta\text{N}_{\text{tot}}$ (%)	2	8	7	15	1	1	2	0
$\Delta\text{N-NH}_4$ (%)	198	154	189	97	105	108	177	154
$\Delta\text{solfori}$ (%)	115	288	336	206	119	37	189	170
ΔpH	0,64	0,74	0,74	0,77	0,61	0,79	0,69	0,63

Il consumo di COD è concordante con le moli di metano sviluppate durante la digestione (Figura 7.19), dato che le maggiori riduzioni si hanno con i fanghi pretrattati a 100°C, 37°C per 1 h e 58°C per 1h. In questo caso si ottengono valori di riduzione maggiori rispetto alla digestione mesofila del fango Secondario, anche se in realtà le quantità di moli sviluppate risultano essere molto vicine.

La Figura 7.30 mostra che in questo caso si ha un incremento del COD solubile dopo la digestione, per tutti i campioni anche se in termini diversi. Il campione non pretrattato è quello che ha subito la maggiore solubilizzazione della materia organica, ma questo non ha portato ad un'altrettanta efficacia nella produzione di biogas, dato che è la matrice che ha fornito le minori quantità di metano.

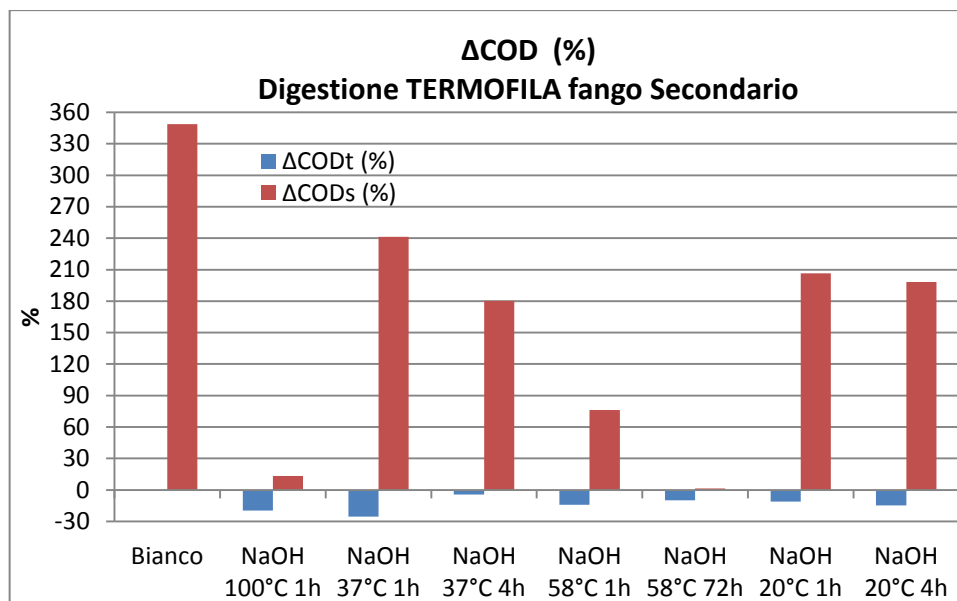


Figura 7.30. Variazione del COD totale e solubile del fango Secondario dopo digestione termofila

Diverso discorso deve essere fatto per il campione pretrattato a 37°C per 1 h, dato che subisce una certa solubilizzazione e contemporaneamente però porta a buone quantità di CH₄.

La Tabella 7.23 mostra la variazione del rapporto tra solidi volatili e solidi totali prima e dopo la digestione. Si osserva come ci sia una diminuzione durante il processo, segno che i microrganismi sono andati a nutrirsi della parte organica dei solidi presenti.

Tabella 7.23. Rapporto percentuale STV/ST prima e dopo la digestione termofila del fango Secondario

	Bianco	NaOH 100°C 1h	NaOH 37°C 1h	NaOH 37°C 4h	NaOH 58°C 1h	NaOH 58°C 72h	NaOH 20°C 1h	NaOH 20°C 4h
STV/ST pre-digestione	66%	62%	63%	62%	63%	62%	62%	62%
STV/ST post-digestione	61%	56%	56%	56%	56%	57%	55%	53%

I valori di concentrazione di azoto totale aumentano talmente poco che si può considerare la concentrazione uguale prima e dopo la digestione. Aumentano notevolmente quelli di azoto ammoniacale, dal 100 al 200% del campione non pretrattato.

Anche in questo caso la concentrazione dei solfuri aumenta decisamente dopo la digestione, probabilmente a causa della demolizione delle macromolecole ad opera dei microrganismi. In Figura 7.31 si osserva come i valori di percentuale di H₂S all'interno del biogas siano più o meno paragonabili tra loro, ad eccezione del campione non pretrattato, che mostra soprattutto nelle prime due settimane valori maggiori rispetto agli altri. Inoltre si nota che l'andamento decrescente della percentuale di acido solfidrico è comune a tutti i campioni.

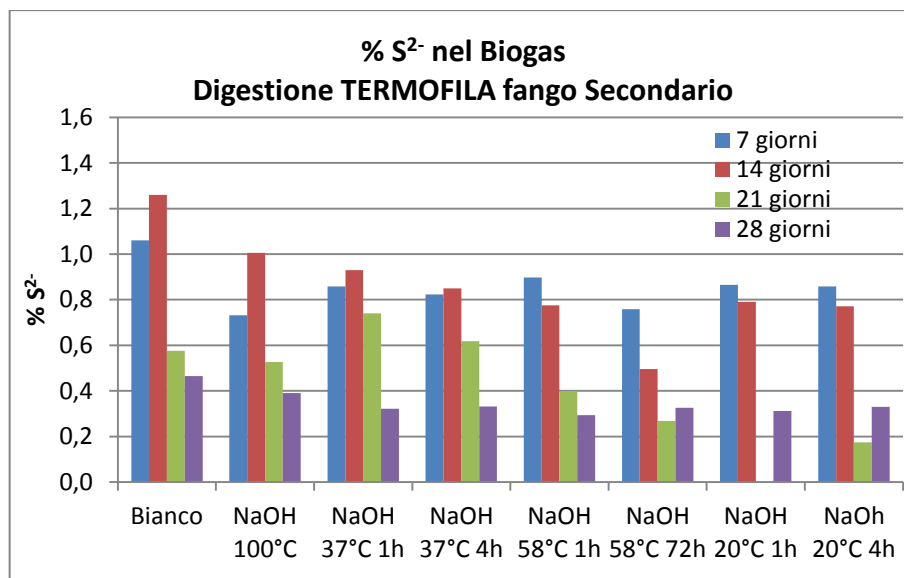


Figura 7.31. Percentuale di S²⁻ all'interno del biogas sviluppato durante la digestione termofila del fango Secondario

In Figura 7.32 viene riportata la concentrazione degli acidi grassi volatili per la digestione termofila del fango Secondario.

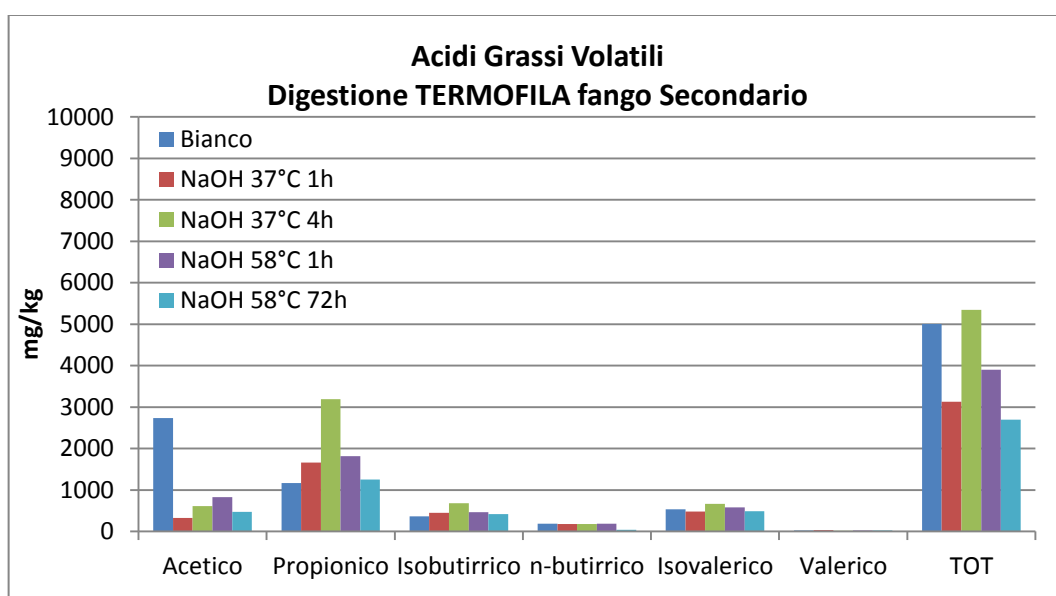


Figura 7.32. Contenuto di VFA nei digestati termofili fango Secondario

I valori di VFA totale di questi campioni sono leggermente più alti rispetto a quelli della digestione mesofila del fango Secondario, ma non sono comunque elevati come quelli della digestione termofila del fango Primario.

Si nota come nel campione Bianco sia molto elevata la concentrazione di acido acetico, mentre in quello pretrattato a 37°C per 4 h sia più elevata la concentrazione di acido propionico. Se si confrontano i risultati con Figura 7.19, entrambi i campioni mostrano di

produrre piccole quantità di metano e questo risulta concordante con le concentrazioni di VFA mostrate in Figura 7.32: il processo di digestione è stato quindi inibito, evidentemente però in due diversi passaggi.

Di seguito in Tabella 7.24 e Tabella 7.25 vengono riportate le variazioni delle concentrazioni di metalli e anioni in seguito alle digestioni mesofile e termofile, in confronto con il fango pre-digestione. I digestati che vengono riportati sono il campione non pretrattato e quello pretrattato che ha portato ad una digestione migliore in termini di produzione di metano.

Tabella 7.24. Variazioni della concentrazione di metalli dopo le digestioni mesofile e termofile del fango Secondario

Fango Secondario (mg/kg)	Bianco Pre-digestione	Digestati mesofili		Digestati termofili	
		Bianco	NaOH 37°C 1h	Bianco	NaOH 20°C 4h
Antimonio	<2	<2	<2	<2	<2
Alluminio	184	278	324	233	213
Argento	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenico	<2	2,9	2,8	2,5	2,5
Bario	10,1	12,0	12,2	10,7	10,8
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	<50	<50	<50	<50	<50
Cadmio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Calcio	2.320	2.640	2.660	2.470	2.600
Cromo TOT	900	1.060	1.060	900	970
Fosforo	277	358	604	325	1.070
Cobalto	<2	<2	<2	<2	<2
Ferro	343	436	394	383	401
Magnesio	169	205	193	191	195
Manganese	11,6	14,6	13,9	13,5	14,3
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	3,8	4,8	4,8	4,4	4,4
Piombo	<2	<2	<2	<2	<2
Potassio	203	251	250	258	261
Rame	7,7	17,6	10,8	14,4	17,4
Stagno	<1	<1	<1	<1	<1
Stronzio	7,9	8,2	8,1	7,8	7,5
Vanadio	<5	<5	<5	<5	<5
Silicio	76	294	384	272	256
Sodio	2.840	3.770	4.360	3.500	5.290
Zinco	8,9	11,8	11,1	12,1	12,7
Zolfo	1.760	2.020	2.020	1.860	2.000

Tabella 7.25. Variazioni della concentrazione degli anioni dopo le digestioni mesofile e termofile del fango Secondario

Fango Secondario (mg/L)	Bianco Pre- digestione	Digestati mesofili		Digestati termofili	
		Bianco	NaOH 37°C 1h	Bianco	NaOH 20°C 4h
Azoto Nitrico	2,12	1,75	0,68	5,95	<0,54
Azoto Nitroso	<0,13	<0,13	3,66	3,55	<0,13
Cloruri	3.440	3.360	3.340	3.010	3.160
Fluoruri	1,25	<0,02	<0,02	4,75	<0,02
Solfati	2.090	30	50	14	11

7.4. Conclusioni sull'ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica

Riassumendo, in questa fase della sperimentazione si è studiata l'ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica, condotta sulle due tipologie di fango rispettivamente con due processi digestivi diversi, mesofilo (37°C) e termofilo (58°C).

I risultati ottenuti integrando la conoscenza delle caratteristiche delle matrici di partenza con lo studio quali-quantitativo del biogas sviluppato, mostrano che:

- Per la digestione mesofila del fango Primario si riscontra una certa correlazione tra il tipo di pretrattamento effettuato e i risultati ottenuti dalle prove di digestione anaerobica: si nota infatti che i pretrattamenti che incrementano il rapporto CODs/CODt portano anche a produrre biogas con maggior quantità di metano. Di conseguenza le migliori condizioni di pretrattamento prima della digestione mesofila sono quelle di condurre un processo di idrolisi basica con NaOH a pH 10 alla temperatura di 58°C per 72 h.
- La digestione termofila del fango Primario porta ad avere produzioni di biogas decisamente molto basse, infatti si ha un produzione di moli di metano di un ordine di grandezza minore rispetto alla digestione mesofila. Il risultato atteso di un'accelerazione del processo nelle prime fasi della digestione non si è verificato, ma anzi si è osservato un leggero incremento di % di CH₄ nelle ultime due settimane. In questo caso i campioni che hanno dato risposte migliori sono quelli pretrattati a 20°C e quello non pretrattato, quindi non viene confermata nessuna relazione tra il rapporto CODs/CODt e l'efficacia della digestione.
- Nella digestione mesofila del fango Secondario si nota che non c'è una diretta correlazione tra i pretrattamenti effettuati sui campioni e la percentuale di metano nel biogas, dato che mostrano tutti più o meno gli valori. Le moli prodotte sono tra loro paragonabili e risultano essere leggermente inferiori a quelle prodotte dalla digestione mesofila del fango Primario. In questo caso il maggior numero di moli di metano si ottiene dal pretrattamento condotto a 37°C per 1 h.
- Nella digestione termofila del fango Secondario il pretrattamento che dà i risultati migliori in termini di qualità di biogas risulta essere quello condotto a 58°C per 72 h,

ma, andando a valutare le moli effettive prodotte, anche quello condotto a 37°C per 1 h, nonostante la quantità di sostanza organica solubile sia decisamente minore, risulta competitivo.

Andando a confrontare i risultati della digestione anaerobica con la caratterizzazione dei digestati si osserva che:

- Confrontando i COD totali fra i vari digestati, solitamente quello in cui si è consumato maggiore sostanza organica è anche il campione che ha portato alla maggiore produzione di biogas, coerentemente con un bilancio di materia impostato sulle moli di carbonio convertite.
- Anche confrontando tra loro i vari tipi di digestione viene confermato il fatto che il maggior consumo di COD corrisponda ad una maggiore produzione di metano.
- Per la digestione mesofila del fango Primario, il COD solubile diminuisce in maniera più evidente del COD totale, segno che i microrganismi utilizzano preferibilmente come substrato la materia organica solubilizzata piuttosto che quella ancora aggregata o costituita da macromolecole. Invece per la digestione termofila, che è stata decisamente inibita, il COD solubile è aumentato a causa della permanenza dei campioni per lungo tempo a 58°C, senza un consumo della materia organica da parte dei microrganismi.
- Per quanto riguarda il fango Secondario, il COD solubile aumenta in seguito ad entrambi i tipi di digestione, ma non mostrando nessuna correlazione tra la quantità di sostanza organica in fase solubile dopo la digestione e lo sviluppo di un biogas ricco in metano.
- Il contenuto di azoto totale cresce leggermente o rimane invariato dopo la digestione, mentre aumenta notevolmente quello di azoto ammoniacale, a seguito dell'azione di demolizione dei microrganismi.
- Le concentrazioni di H₂S nel biogas sono abbastanza paragonabili tra i vari campioni, essendo più o meno tutte nel range 0,6-1,2%.

- Le concentrazioni di VFA sono concordanti con lo sviluppo di metano: nel caso in cui il biogas ne sia particolarmente ricco si riscontrano basse quantità di acido acetico e propionico, mentre nel caso in cui il biogas contenga poche quantità di metano, gli acidi grassi volatili sono più abbondanti.

8. Quarta fase: utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento di fanghi

In questa parte del lavoro di tesi è stato condotto un ulteriore studio del pretrattamento di idrolisi basica, cercando nel contempo di migliorare anche le caratteristiche del substrato destinato alla digestione anaerobica, ovvero tentando di migliorarne il contenuto organico digeribile.

È stato sostituito l'agente acidificante necessario per riportare a neutralità il campione dopo il pretrattamento alcalino, passando da un acido minerale (acido solforico o fosforico) all'utilizzo di idrolizzati proteici, ovvero proteine animali idrolizzate, derivate dagli scarti delle industrie conciarie, come per esempio carnicci e rasature.

Essendo derivati da proteine, questi substrati hanno valori di COD molto elevati (intorno a 120.000 mg/L) e sono costituiti in prevalenza da contenuto organico biodegradabile. In questo modo si vuole combinare l'effetto di neutralizzazione della matrice fangosa con il tentativo di aumentare il materiale organico biodegradabile per cercare di rendere più efficace e rapida la digestione anaerobica. Inoltre viene così valorizzato un ulteriore rifiuto del processo conciario, gli scarti solidi, oltre ai fanghi derivanti dai reflui dopo depurazione.

Le prove che sono state condotte consistono quindi nel pretrattamento alcalino dei campioni, a 37°C e 58°C per 1 h, e nel successivo utilizzo di questi idrolizzati, che sono disponibili a vari pH, per neutralizzare le due matrici, il fango Primario e il fango Secondario. I pretrattamenti a 37°C e a 58°C sono stati scelti per poi destinare i fanghi rispettivamente alla digestione mesofila e alla digestione termofila, in ottica di poter portare il processo in scala industriale, dove il fango viene preriscaldato fino alla temperatura di esercizio prima di essere immesso nel digestore anaerobico. Le prove effettuate sono riportate in Tabella 8.1.

Tabella 8.1. Prove allestite per il pretrattamento dei fanghi Primario e Secondario con l'aggiunta di idrolizzati proteici

Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Fango	Pretrattamento	Idrolizzato
Primario	37°C 1 h	pH 1	Secondario	37°C 1 h	pH 1
		pH 3			pH 3
		pH 5			pH 5
		pH 7			pH 7
	58°C 1 h	pH 1		58°C 1 h	pH 1
		pH 3			pH 3
		pH 5			pH 5
		pH 7			pH 7

Dopo la caratterizzazione dei fanghi pretrattati e addizionati con gli idrolizzati, al fine di valutare quale sia la miglior combinazione per aumentare il carico organico solubile delle matrici, sono state condotte le prove di digestione anaerobica solo su alcuni substrati selezionati. Sono stati scelti i fanghi addizionati con gli idrolizzati a pH 1, dato che ne sono state utilizzate piccole quantità per neutralizzare i campioni, data la loro elevata acidità. Questo quindi ha permesso di non alterare eccessivamente le matrici fangose destinate alla digestione. Le prove condotte sono riportate in Tabella 8.2.

Tabella 8.2. Prove allestite per la digestione dei fanghi Primario e Secondario con l'aggiunta di idrolizzati proteici

Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Digestione
Primario	37°C 1 h	pH 1	Mesofila
	58°C 1 h	pH 1	Termofila
Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Digestione
Secondario	37°C 1 h	pH 1	Mesofila
	58°C 1 h	pH 1	Termofila

Lo scopo di questa fase è quindi quello di valutare se la sostituzione dell'agente acidificante precedentemente utilizzato con uno di natura organica possa fornire dei miglioramenti dal punto di vista quali-quantitativo di metano sviluppato.

Di seguito vengono riassunte le condizioni e le quantità utilizzate in ciascun tipo di pretrattamento, sia per il fango Primario, che per il fango Secondario.

In Tabella 8.3 sono riportate quelle riferite al fango Primario.

Tabella 8.3. Condizioni operative dei pretrattamenti con aggiunta di idrolizzati proteici per fango Primario

Fango Primario	Pretrattamento 37°C 1 h				Pretrattamento 58°C 1 h			
pH iniziale	7,25				7,26			
NaOH (g/L)	2,1				2,2			
pH reazione	9,86				9,89			
pH fine reazione	9,28				9,11			
ΔpH	-0,58				-0,78			
Idrolizzati proteici	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7
Idrolizzato (%p/p)	9	17	60	117	7	17	55	100
pH finale	7,25	7,25	7,21	7,30	7,28	7,03	7,25	7,03

Da Tabella 8.3 si osserva che maggiore è il pH dell'idrolizzato utilizzato, maggiori sono ovviamente le quantità necessarie per riportare il pH del fango pretrattato a neutralità.

Discorso analogo ovviamente si riscontra anche per il fango Secondario, le cui condizioni sono riportate in Tabella 8.4.

Tabella 8.4. Condizioni operative dei pretrattamenti con aggiunta di idrolizzati proteici per fango Secondario

Fango Secondario	Pretrattamento 37°C 1 h				Pretrattamento 58°C 1 h			
pH iniziale	6,77				6,78			
NaOH (g/L)	2,7				2,3			
pH reazione	9,93				9,96			
pH fine reazione	9,36				8,73			
ΔpH	-0,57				-1,23			
Idrolizzati proteici	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7
Idrolizzato (%p/p)	9	17	53	140	5	10	33	80
pH finale	7,17	7,28	7,30	7,40	7,10	7,32	7,28	7,40

8.1. Caratterizzazione dei fanghi pretrattati e aggiunti dell'idrolizzati proteici

I campioni sono stati caratterizzati dopo i pretrattamenti, per valutare l'effetto di solubilizzazione della materia organica rispetto al fango tal quale. Sono stati analizzati i parametri caratteristici: il COD, totale e solubile, per quantificare l'apporto di sostanza organica al sistema, e il BOD5, per stimare se c'è una correlazione tra la quantità aggiunta di idrolizzato e la capacità di digeribilità aerobica del sistema. Questo parametro potrebbe essere una misura indiretta, e più rapida, per verificare se la matrice diventa più facilmente digeribile dai microrganismi. In realtà, però, i meccanismi coinvolti sono differenti, in quanto l'analisi del BOD5 viene condotta con una digestione aerobica, mentre il processo digestivo a cui verranno sottoposti i fanghi è di tipo anaerobico.

I valori di COD e BOD5 per i fanghi Primari pretrattati sono riportati in Figura 8.1. I campioni sono suddivisi per condizione di pretrattamento, 37 e 58°C, e poi sono suddivisi successivamente a seconda del valore di pH dell'idrolizzato che è stato utilizzato, ovvero pH 1, 3, 5 e 7.

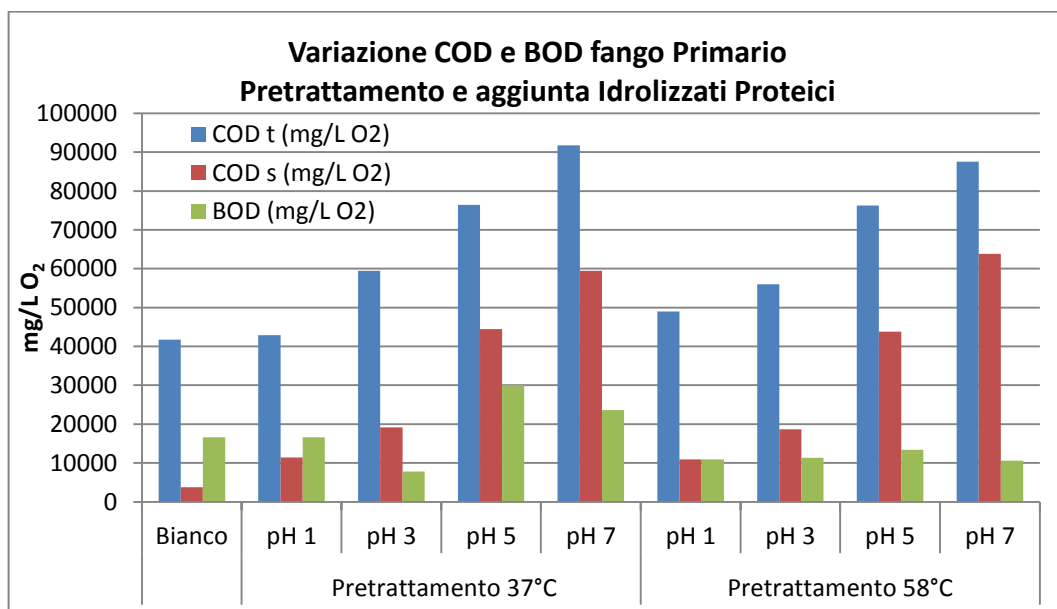


Figura 8.1. Variazione dei parametri COD e BOD dopo il pretrattamento del fango e l'aggiunta di idrolizzati proteici

Dal grafico si osserva come ad un aumento del pH dell'idrolizzato corrisponda un aumento del COD, sia totale che solubile. Questo è correlato al fatto che l'idrolizzato ha un COD molto maggiore rispetto al fango, circa 120.000 mg/L contro 40.000 mg/L, e di conseguente il suo utilizzo porta all'aumento del COD del sistema. Inoltre aggiungendo idrolizzati a pH maggiore si ha la necessità di aumentare i quantitativi e questo comporta ovviamente aumenti di COD.

Inoltre (Tabella 8.5), risulta evidente come aumenti notevolmente la quantità di COD solubile rispetto a quello totale. Questo è dovuto al fatto che l'idrolizzato proteico, proprio a causa del processo di idrolisi basica a cui le proteine sono sottoposte, presenta un elevato rapporto CODs/CODt.

Tabella 8.5. Variazione COD totale e solubile dei fanghi con idrolizzati rispetto al fango Primario "tal quale"

Fango Primario	Pretrattamento 37°C				Pretrattamento 58°C			
	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7
ΔCODt (%)	3	42	83	120	17	34	83	110
ΔCODs (%)	202	407	1078	1474	190	394	1060	1590

Osservando in Figura 8.1 i risultati ottenuti dall'analisi del BOD5 sul campione non trattato e su quelli trattati, si nota che non c'è alcuna corrispondenza tra le quantità di idrolizzati aggiunti e la capacità di digestione aerobica del sistema. Infatti in alcuni casi, per esempio quando si è stato aggiunto l'idrolizzato a pH 3 o nei fanghi pretrattati a 58°C, si osserva che il BOD5 sia addirittura minore del campioni non trattato.

In Figura 8.2 sono riportate le variazioni di COD e BOD dopo il pretrattamento del fango Secondario.

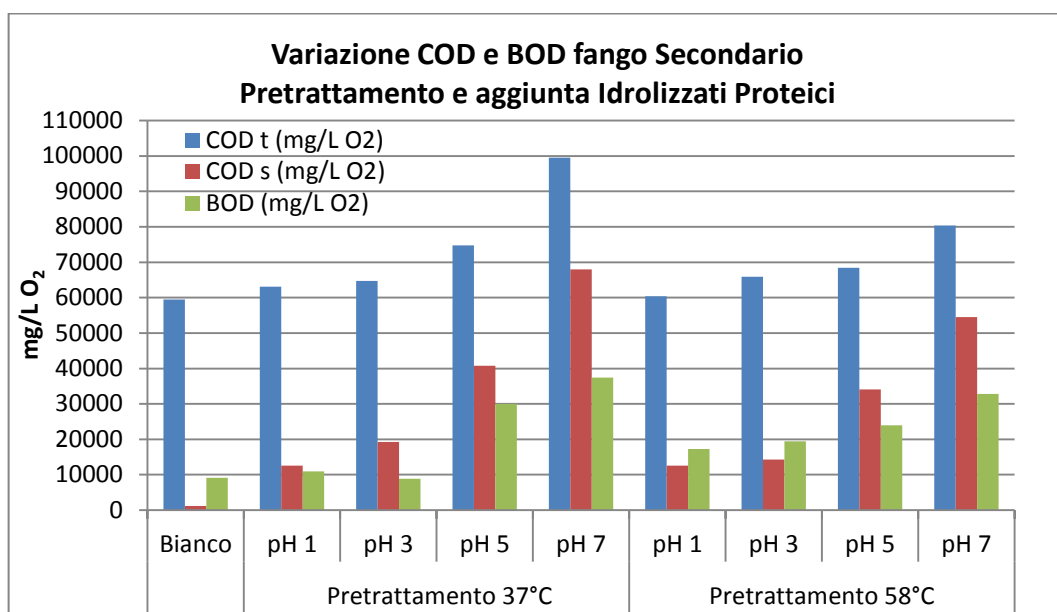


Figura 8.2. Variazione dei parametri COD e BOD dopo il pretrattamento del fango e l'aggiunta di idrolizzati proteici

Anche in questo caso, si nota l'incremento dei valori di COD totale e solubile nei campioni pretrattati e di come il COD solubile aumenti maggiormente rispetto a quello totale (Tabella 8.6). Osservando il grafico si evidenzia come per questo fango ci sia una certa differenza tra i COD del campione pretrattato a 37°C e quello pretrattato a 58°C, che ha dei valori leggermente più bassi. Questo è dovuto al fatto che il pretrattamento "termofilo" ha portato ad un maggiore abbassamento di pH dalla condizione iniziale di reazione ($\Delta\text{pH} = -1,23$) e di conseguenza sono necessarie minori quantità di idrolizzato per tornare a neutralità.

Tabella 8.6. Variazione COD totale e solubile dei fanghi con idrolizzati rispetto al fango Secondario "tal quale"

Fango Secondario	Pretrattamento 37°C				Pretrattamento 58°C			
	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7
ΔCODt (%)	6	9	26	67	2	11	15	35
ΔCODs (%)	946	1.508	3.296	5.567	950	1.088	2.738	4.442

Come per il fango Primario, anche per quello Secondario non si nota un andamento del BOD con l'aggiunta dei diversi idrolizzati proteici.

Dall'analisi di questi parametri si può effettuare una decisione su quali campioni sottoporre successivamente alla digestione anaerobica. Infatti tra questi non possono essere scelti quelli a cui sono state aggiunte quantità troppo elevate di idrolizzati, come per esempio i campioni fango-idrolizzato pH 7, dove si ha addirittura un rapporto 1:1 tra fango e idrolizzato. Il sistema non deve avere frazioni in peso di idrolizzato proteico troppo importanti, altrimenti si andrebbe a studiare la digestione di un campione totalmente diverso da quello che è l'oggetto del nostro interesse, cioè il fango. Tra queste prove, quelle scelte quindi sono quelle costituite dalla miscela fango-idrolizzato pH 1, dove la sua percentuale in peso è circa 5-9%. Questo quindi ha permesso di non modificare eccessivamente le matrici fangose destinate alla digestione.

In Tabella 8.7 viene riportata una caratterizzazione più approfondita delle quattro miscele prese in esame, in confronto con il campione non trattato. È stato aggiunto soprattutto il parametro riguardante la concentrazione di azoto.

Tabella 8.7. Caratterizzazione dei fanghi Primario e Secondario dopo i pretrattamenti e l'aggiunta degli idrolizzati.

	Bianco senza idrolizzati		Pretrattamento 37°C		Pretrattamento 58°C	
	Primario	Secondario	Primario	Secondario	Primario	Secondario
COD tot (mg/L O₂)	41.781	59.500	42.900	63.100	49.000	60.400
COD sol (mg/L O₂)	3.776	1.200	11.420	12.550	10.960	12.600
CODs/CODt (%)	14	2	27	20	22	23
N tot (mg/L)	2.030	3.334	3.500	4.340	3.360	3.780
N-NH₄ (mg/L)	465	419	1.123	1.496	1.043	1.353
N org (mg/L)	1.565	2.915	2.377	2.844	2.317	2.427
N org/ N tot (%)	77	87	68	66	69	64
S²⁻ (mg/L)	98	44	66	38	89	28

Anche la concentrazione di azoto totale aumenta con l'aggiunta degli idrolizzati, dato il loro elevato contenuto di proteine, ma visto che queste sono appunto state demolite nelle loro unità più semplici, si nota come il rapporto Norg/ Ntot diminuisca. Questo è dovuto sia al pretrattamento effettuato sul fango, sia all'aggiunta dell'idrolizzato contenente un'elevata quantità di azoto ammoniacale.

8.2. Digestione anaerobica dei fanghi con l'aggiunta di idrolizzati proteici

Le matrici così caratterizzate sono state quindi sottoposte a digestione anaerobica: quelle pretrattate a 37°C a digestione mesofila e quelle pretrattate a 58°C a digestione termofila. I campioni su cui sono state fatte le prove quindi sono quattro, riportati in Tabella 8.8.

Tabella 8.8. Prove allestite per la digestione dei fanghi Primario e Secondario con l'aggiunta di idrolizzati proteici

Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Digestione
Primario	37°C 1 h	pH 1	Mesofila
	58°C 1 h	pH 1	Termofila
Fango	Pretrattamento	Idrolizzato	Digestione
Secondario	37°C 1 h	pH 1	Mesofila
	58°C 1 h	pH 1	Termofila

I campioni pretrattati sono stati sottoposti alla digestione anaerobica nelle seguenti condizioni operative, ovvero:

- Aggiunta di un inculo mesofilo in rapporto 1:3 con il fango pretrattato: per ogni fango è stato utilizzato l'incolo ad esso corrispondente, Primario per il fango Primario e Secondario per il fango Secondario.
- Conduzione di un processo anaerobico mesofilo in camera termostatica a 37°C o a 58°C
- pH 7
- Reattore ermetico anaerobico di volume fisso e costante
- Processo di digestione della durata di 28 giorni

Il biogas prodotto è stato analizzato ad intervalli costanti di 7 giorni tramite analisi GC-TCD.

I risultati ottenuti sono riportati in Figura 8.3, dove viene mostrato il confronto tra le percentuali di metano ottenute nel biogas delle quattro miscele.

Dal grafico si osserva che il fango Secondario mesofilo è quello che fornisce la migliore % di CH₄, soprattutto nelle prime due settimane di digestione, poi si stabilizza intorno al 60%. Invece il fango Primario mesofilo ha un andamento opposto, ovvero con basse percentuali nei primi giorni, salvo poi avere un picco intorno al ventunesimo giorno, a cui segue un crollo.

I fanghi sottoposti ad una digestione termofila hanno un andamento abbastanza simile tra di loro, con inizialmente basse percentuali di metano, che salgono leggermente verso la fine della digestione. Questo andamento ricorda in particolar modo la digestione termofila del fango Secondario.

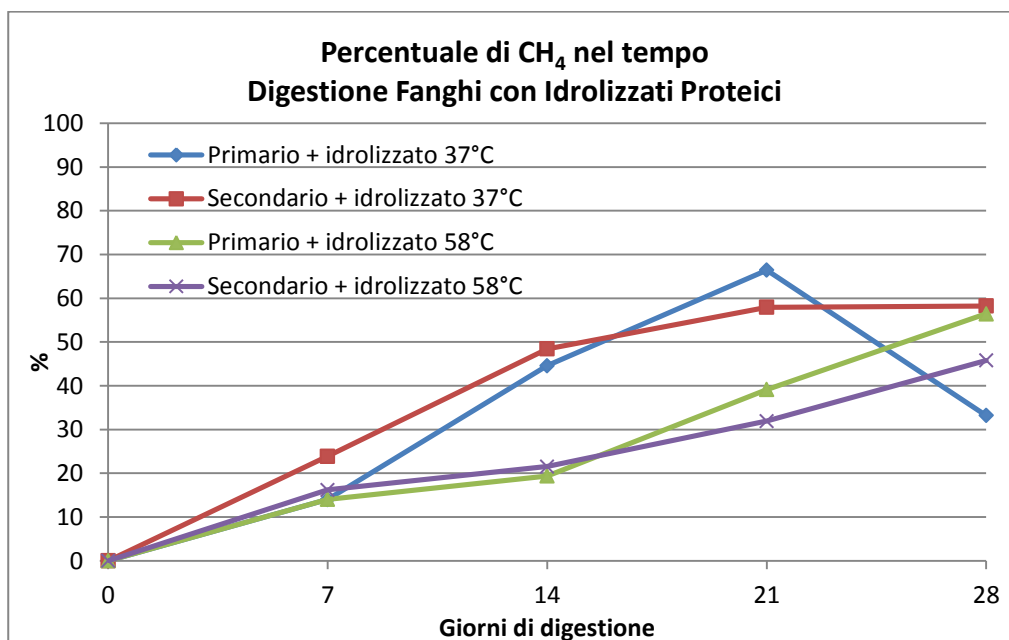


Figura 8.3. Andamento della percentuale di metano nei fanghi con idrolizzati proteici

Per fare quindi un confronto con le digestioni condotte precedentemente (confronta par. 7.2) e valutare se vi siano miglioramenti nella digestione dei fanghi grazie all'aggiunta degli idrolizzati, in Tabella 8.9 vengono riportate anche gli andamenti delle digestioni condotte in maniera analoga e del campione non trattato.

Si sottolinea che i pretrattamenti riportati che non utilizzano idrolizzati proteici non sono necessariamente quelli che hanno portato ad una digestione più efficace in termini di quantità di moli di metano prodotte; si riportano invece gli stessi pretrattamenti effettuati poi sul fango a cui è stato aggiunto l'idrolizzato, così da valutare la risposta del sistema indipendentemente dal pretrattamento effettuato.

Tabella 8.9. Andamento delle percentuali di metano nei campioni sottoposti a digestione anaerobica.

Fango	Digestione	Pretrattamento	%CH ₄			
			7 giorni	14 giorni	21 giorni	28 giorni
Primario	Mesofila	Bianco	40	62	56	52
		NaOH 37°C	16	57	70	69
		NaOH 37°C + idrolizzato	14	45	66	33
	Termofila	Bianco	9	11	16	24
		NaOH 58°C	0	0	0	0
		NaOH 58°C + idrolizzato	14	19	39	56
Secondario	Mesofila	Bianco	7	39	49	49
		NaOH 37°C	7	30	50	57
		NaOH 37°C + idrolizzato	24	48	58	58
	Termofila	Bianco	8	10	19	31
		NaOH 58°C	9	15	37	51
		NaOH 58°C + idrolizzato	16	22	32	46

Per quanto riguarda la digestione mesofila del fango Primario, si nota che l'aggiunta dell'idrolizzato porta in realtà ad una diminuzione della percentuale di metano nel biogas, mentre nella digestione termofila si ha un netto incremento, arrivando fino al 56%. La differenza è evidente soprattutto rispetto al pretrattamento a 58°C, che senza l'aggiunta dell'idrolizzato praticamente non produceva metano.

Anche nella digestione mesofila del fango Secondario si ha un notevole incremento con l'utilizzo degli idrolizzati proteici, soprattutto nei primi giorni di digestione (24% contro 7% di metano nel campione non pretrattato e trattato a 37°C). Evidentemente la presenza di un quantitativo di sostanza organica già disponibile facilita e rende più rapida la digestione anaerobica durante le prime fasi. Le percentuali di metano si mantengono piuttosto alte anche nei successivi giorni.

Discorso analogo può essere condotto anche per la digestione termofila, dove si nota un incremento della percentuale dall'8-9% fino al 16% nella prima settimana, salvo poi risultare leggermente inferiore nell'ultima settimana rispetto al campione pretrattato a 58°C.

In Figura 8.4 vengono riportati i volumi di biogas che sono stati prelevati dai vari campioni durante le digestioni.

I valori ottenuti per la digestione mesofila del fango Secondario sono concordi con l'andamento della percentuale di metano, ovvero risultano essere i più elevati fra i vari campioni. Invece si nota che per il fango Secondario pretrattato a 58°C produce dei volumi

abbastanza elevati, di poco inferiori a quelli della digestione mesofila, nonostante dai valori di percentuale di metano sembrasse essere un processo meno efficace.

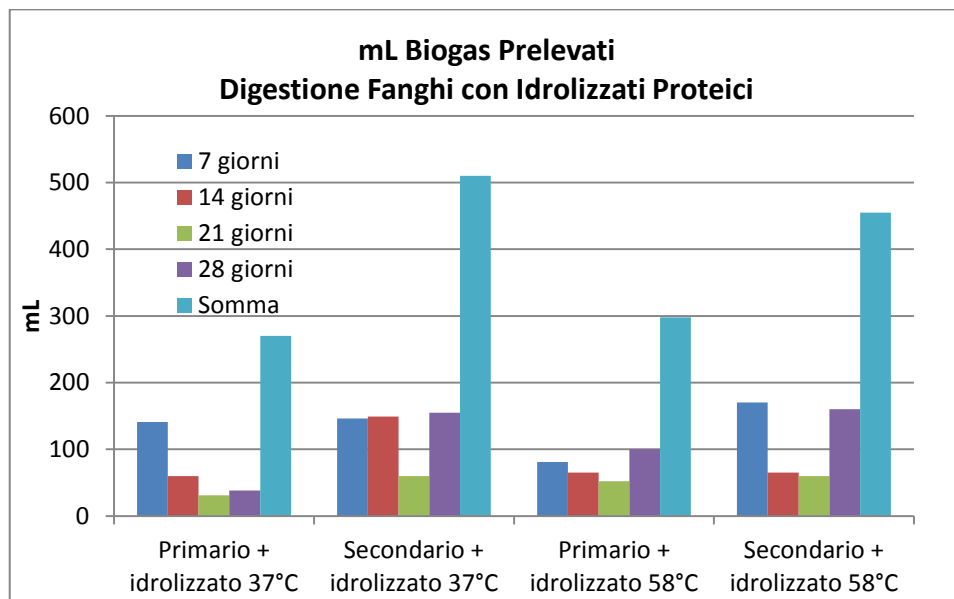


Figura 8.4. Volumi prelevati durante la digestione dei fanghi con gli idrolizzati proteici

Anche i volumi prodotti dal fango Primario nei due tipi di digestioni sono tra loro abbastanza paragonabili, ma sono entrambi minori di quelli prodotti dal fango Secondario.

Di seguito (Figura 8.5) vengono riportate le moli prodotte dalla prove messe in atto e confrontate con le digestioni effettuate nella fase di ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica.

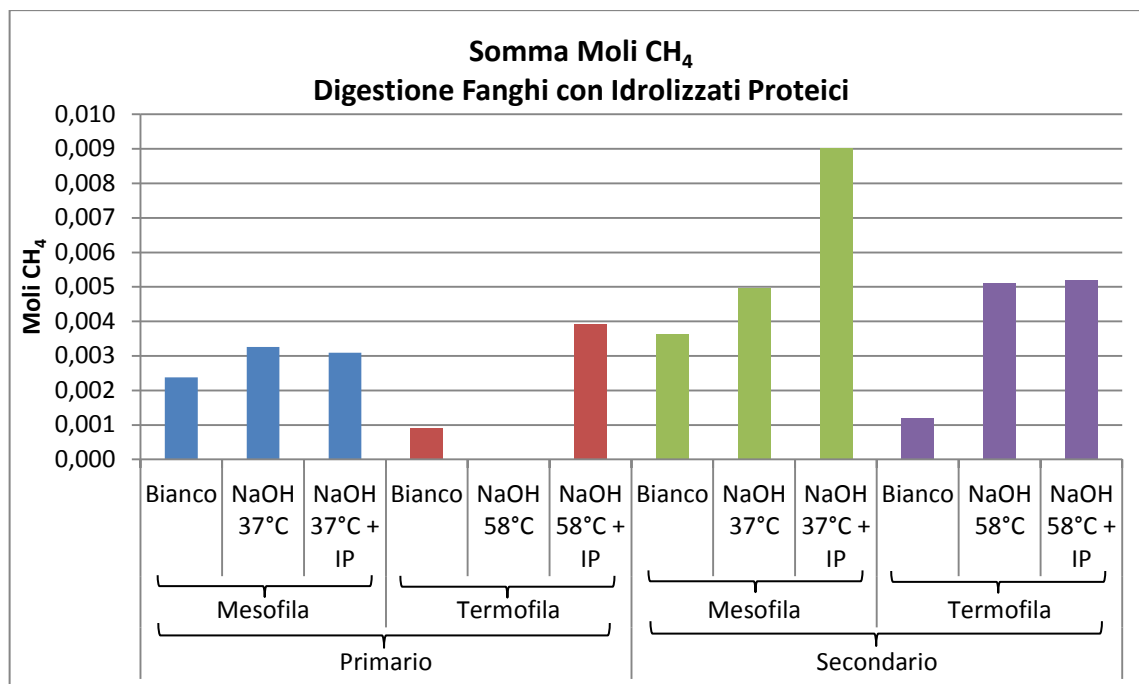


Figura 8.5. Somma moli prelevate durante le digestioni mesofile e termofile dei fanghi Primario e Secondario: Bianco, fango pretrattato con NaOH e fango pretrattato con NaOH+IP (idrolizzati proteici)

Dal grafico si nota che l'aggiunta di idrolizzato proteico non porta a diminuzioni significative della moli di metano prodotte, ma che nel peggiore dei casi si hanno delle quantità confrontabili tra i valori ottenuti con il pretrattamento senza idrolizzati e quello con idrolizzato. Questo si verifica con la digestione mesofila del fango Primario e quella termofila del fango Secondario.

Invece nella digestione termofila del fango Primario si nota un netto aumento grazie all'utilizzo degli idrolizzati, soprattutto rispetto al pretrattamento del fango con NaOH a 58°C.

Anche per quanto riguarda la digestione mesofila del fango Secondario si ha un aumento notevole della produzione di moli di metano, in linea con quanto già indicava l'andamento in Figura 8.3. Come già detto, questo può essere imputabile al vantaggio di avere della sostanza organica in fase solubile già disponibile come substrato per i microrganismi.

È interessante notare il confronto della produzione di metano con i valori di BOD ottenuti nella fase di caratterizzazione dei fanghi pretrattati (Figura 8.1 e Figura 8.2). Si nota infatti il BOD risulta maggiore nei casi in cui si ha minore produzione di metano e viceversa, segno quindi che c'è una corrispondenza inversa tra il BOD, processo aerobico, e la digestione anaerobica.

Per valutare la qualità del biogas prodotto, in Figura 8.6 viene mostrato il rapporto metano/anidride carbonica per i campioni addizionati con gli idrolizzati proteici.

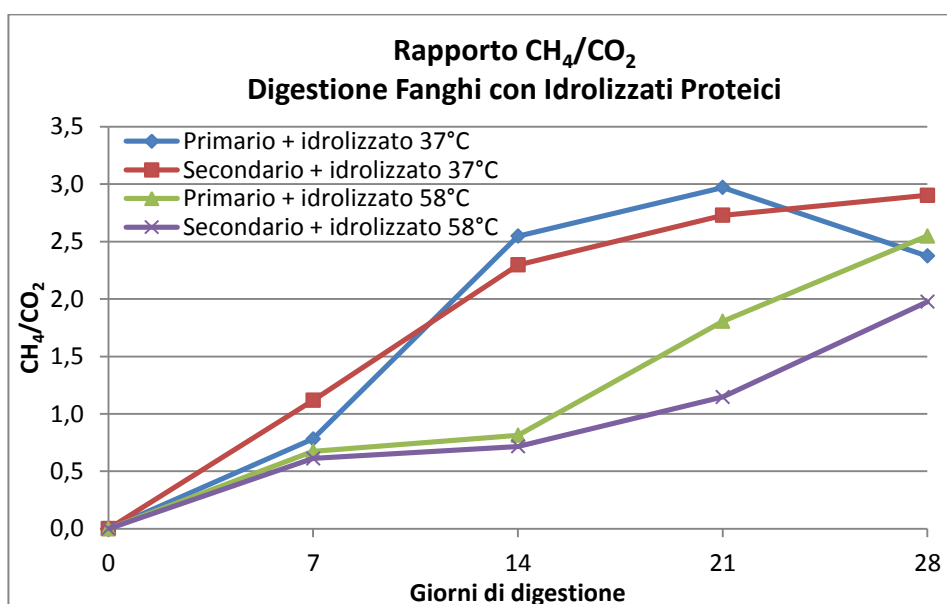


Figura 8.6. Rapporto CH₄/CO₂ durante le digestioni dei fanghi Primario e Secondario con Idrolizzati Proteici

Si può notare che il maggior rapporto viene raggiunto dalla digestione mesofila del fango Primario, come è tipico nel confronto con il fango Secondario. È però da sottolineare che in questo caso anche il rapporto CH₄/CO₂ risulta competitivo, a causa dell'aumento di percentuale di metano rispetto a quella dell'anidride carbonica.

Anche i rapporti delle digestioni termofili sono inizialmente paragonabili, ma nelle seconde due settimane si ha tuttavia un aumento per il fango Primario rispetto a quello Secondario: nonostante quest'ultimo produca maggior quantità di CH₄, ne produce rispettivamente anche maggiori di CO₂.

Per valutare il consumo di substrato, in Tabella 8.10 viene riportata la conversione del contenuto organico in biogas.

Tabella 8.10. Conversione percentuale al giorno 28 delle moli di carbonio iniziali in biogas (CH₄+CO₂) per la digestione dei fango Primario e Secondario con l'aggiunta degli idrolizzati proteici

	Conversione %
Primario + idrolizzato 37°C	2,60
Secondario + idrolizzato 37°C	3,83
Primario + idrolizzato 58°C	2,79
Secondario + idrolizzato 58°C	3,41

Le percentuali di conversione confermano i risultati mostrati finora, ovvero che la digestione che si è mostrata più efficace è quella mesofila del fango Secondario, seguita da quella termofila.

8.3. Caratterizzazione dei fanghi prima e dopo la digestione

A seguito del processo digestivo, il fango residuo è stato caratterizzato, in modo da poter confrontare il biogas prodotto con i valori del fango digestato e valutare così se si riscontra una possibile correlazione tra i due. In Tabella 8.11 vengono riportate le variazioni per ogni parametro da prima a dopo la digestione.

Tabella 8.11. Variazione dei parametri caratteristici dei fanghi con idrolizzati prima e dopo la digestione

	Digestione Mesofila		Digestione Termofila	
	Primario	Secondario	Primario	Secondario
ΔCODt (%)	-27	-18	-21	-6
ΔCODs (%)	-43	-45	-2	-5
$\Delta\text{N}_{\text{tot}}$ (%)	-17	15	-20	20
$\Delta\text{N-NH}_4$ (%)	53	51	48	49
$\Delta\text{solfuri}$ (%)	120	99	64	169
ΔpH	0,68	0,61	0,57	0,81

La diminuzione di COD totale si riscontra principalmente nelle digestioni mesofile, mentre in realtà anche la digestione termofila del fango Secondario ha dato buoni risultati in termini di produzione di metano. Questo andamento viene osservato anche per il COD solubile

Inoltre si vede come il fango Primario abbia dei consumi maggiori di COD totale rispetto a quello Secondario, andamento che in realtà non rispecchia i risultati ottenuti dall'analisi del biogas, dove la maggior produttività di metano viene ottenuta dalla digestione mesofila del fango Secondario.

L'azoto totale diminuisce dopo la digestione mesofila e termofila del fango Primario, mentre aumenta per quello Secondario; evidentemente nel primo caso si ha un maggiore sviluppo di NH_3 mentre nel secondo il fango prevale l'aspetto di concentrazione della matrice. In entrambi i casi comunque l'azoto ammoniacale aumenta, fino al 50% rispetto alla concentrazione di partenza.

Anche i solfuri aumentano dopo la digestione, nonostante vi sia stato un buono sviluppo di H_2S durante la digestione. La percentuale di acido solfidrico nel biogas viene riportata in

Figura 8.7, dove si osserva che i valori sono abbastanza elevati rispetto alle digestioni condotte in assenza di idrolizzati proteici (Figura 7.22, Figura 7.25, Figura 7.28, Figura 7.31), nelle quali solitamente si trovavano valori intorno all'1%. In questo caso invece si hanno picchi di percentuali anche del 2,5%, con valori medi all'incirca dell'1,5%.

Questo incremento della produzione di H_2S è dovuto evidentemente alla presenza degli idrolizzati proteici, che, derivando dalle proteine, portano all'aumento della concentrazione di solfuri nella matrice.

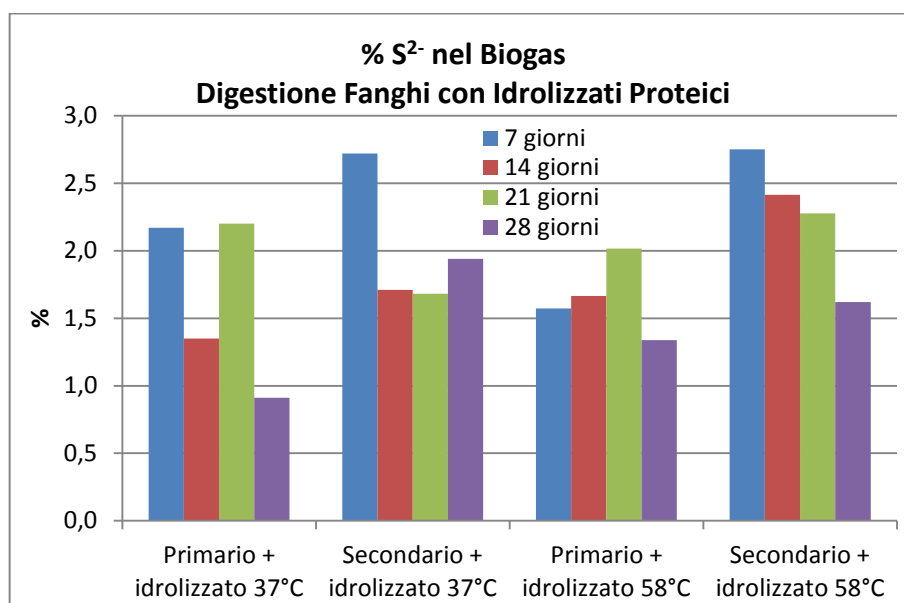


Figura 8.7. Percentuale di S^{2-} all'interno del biogas sviluppato durante le digestioni dei fanghi Primario e Secondario con gli idrolizzati proteici

Di seguito viene riportata anche la concentrazione dei metalli (Tabella 8.12) e degli anioni (Tabella 8.13) nel fango di partenza e nei digestati. Viene inoltre mostrata anche la concentrazione nell'idrolizzato proteico, per mostrare come questo apporti un contributo veramente basso di metalli all'interno del sistema.

Tabella 8.12. Concentrazione dei metalli prima e dopo la digestione mesofila e concentrazione dei metalli nell'idrolizzato.

(mg/kg)	Pre-digestione		Idrolizzato proteico	Digestato	
	Primario	Secondario		Primario	Secondario
Antimonio	<2	<2	<2	<2	<2
Alluminio	132	184	65	189	82
Argento	<5	<5	<5	<5	<5
Arsenico	<2	<2	<2	2,4	<2
Bario	<5	10	<5	9	<5
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Cadmio	<50	<50	<50	<50	<50
Calcio	5.720	2.320	799	2.260	2.980
Cromo TOT	479	900	5	900	320
Fosforo	159	277	514	354	142
Cobalto	<2	<2	<2	<2	<2
Ferro	339	343	118	337	246
Magnesio	297	169	1.280	274	314
Manganese	8,0	11,6	<5	12,3	<5
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	2,3	3,8	1,1	6,5	1,5
Piombo	<2	<2	<2	<2	<2
Potassio	254	203	122	222	148
Rame	20,9	7,7	3,8	15,3	15,7
Stagno	<1	<1	<1	<1	<1
Stronzio	7	8	<5	7	<5
Vanadio	<5	<5	<5	<5	<5
Silicio	140	76	87	253	117
Sodio	4.650	2.840	11.200	4.900	5.360
Zinco	12,7	8,9	11,8	13,9	9,9
Zolfo	2.450	1.760	15.200	2.260	1.410

Tabella 8.13. Concentrazione degli anioni prima e dopo la digestione e concentrazione nell'idrolizzato

(mg/L)	Pre-digestione		Idrolizzato proteico	Digestato	
	Primario	Secondario		Primario	Secondario
Azoto Nitrico	<0,54	2,12	3,76	<0,54	<0,54
Azoto Nitroso	<0,13	<0,13	<0,13	<0,13	2,75
Cloruri	5.110	3.440	11.100	3.950	4.500
Fluoruri	7,08	1,25	<0,02	1,30	<0,02
Solfati	1.490	2.090	43.300	24	105

8.4. Conclusioni sull'utilizzo di idrolizzati proteici nel pretrattamento dei fanghi

In questa parte della sperimentazione sono stati valutati gli effetti dell'aggiunta di idrolizzati proteici alle matrici fangose destinate alla digestione anaerobica. I risultati ottenuti hanno mostrato che:

- Utilizzando idrolizzati a pH diversi, all'aumento del pH dell'idrolizzato aumenta anche la quantità che ne deve essere aggiunta per riportare il fango pretrattato a neutralità. Questo comporta quindi grosse modifiche della matrice nel caso in cui si utilizzino idrolizzati a pH più vicini a neutralità. Di conseguenza l'idrolizzato utilizzato per le successive prove di digestione deve essere ad elevata acidità, pH 1.
- Con l'utilizzo di questo idrolizzato il COD totale del fango aumenta solo leggermente, ma aumenta nettamente il COD solubile, grande vantaggio per quanto riguarda la materia organica già prontamente disponibile per i microrganismi adibiti alla digestione anaerobica.
- Tra le prove di digestione effettuate, quella mesofila del fango Secondario è quella che ha fornito i risultati migliori in termini di quantità di moli di metano prodotte, portando ad un notevole miglioramento rispetto alla digestione condotta sulla stessa matrice pretrattata ma senza l'aggiunta di idrolizzati.
- Anche nei casi in cui non ci siano stati significativi aumenti di moli di CH_4 le digestioni non sono risultate comunque peggiorate rispetto alle prove condotte senza idrolizzati. Questi possono quindi essere utilizzati come agenti acidificanti senza incorrere nel rischio di inibire i processi digestivi.
- Tutte le prove hanno portato comunque miglioramenti in termini di produzione di metano rispetto ai campioni non pretrattati.
- Lo svantaggio maggiore che l'utilizzo degli idrolizzati apporta è il maggiore sviluppo di H_2S nel biogas, aspetto decisamente dannoso per un eventuale utilizzo in scala industriale, data la necessità quindi di un sistema di abbattimento dei solfuri nel biogas prima del suo utilizzo.

9. Quinta fase: scale up del processo di digestione anaerobica

In questa fase della sperimentazione si vuole indagare la scalabilità degli studi finora effettuati su scala pilota, utilizzando un digestore contenente un volume di fango pari a 150 L. In questo modo si vuole valutare se gli effetti osservati su scala di laboratorio, dove sono stati utilizzati 200 mL di fango, sono riproducibili anche con volumi molto maggiori.

Il digestore consiste di un reattore contenente 150 L di fango, funzionante in modalità semidiscontinua: ogni 8 giorni vengono prelevati 75 L di fango digestato e immessi 75 L di fango fresco; il digestato rimanente all'interno del reattore funziona così da inoculo per il fango in arrivo. Il sistema viene mantenuto ad una temperatura di 37 °C per condurre così una digestione mesofila, ma non è dotato di un sistema di agitazione.

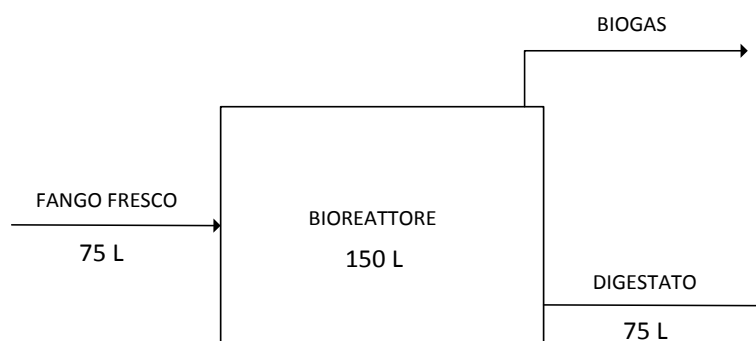


Figura 9.1. Impianto pilota di digestione anaerobica

Con un tale sistema è possibile monitorare anche il digestato durante il processo, diversamente dai bioreattori in scala di laboratorio, dato che non vi era nessuna possibilità di prelievo del fango, ma solo del biogas tramite il setto di silicone. In questo modo invece è possibile comparare il biogas con il fango momento per momento, così da poter valutare il consumo di materia organica ma anche il procedere delle reazioni coinvolte nel processo digestivo, come lo sviluppo di acidi grassi volati, ecc...

Per quanto riguarda il lavoro di tesi, in realtà è stato possibile procedere solamente con la caratterizzazione del fango sottoposto a prove preliminari di digestione anaerobica mesofila. Si ottengono comunque informazioni utili per valutare come il fango risponda alla digestione in queste condizioni e per stimare la qualità del digestato ottenuto.

9.1. Monitoraggio del digestato

I campioni a disposizione su cui poter effettuare una caratterizzazione consistono in:

- Digestato mesofilo prelevato dal reattore “giorno 1” (D1)
- Digestato mesofilo prelevato dal reattore “giorno 2” (D2)
- Fango fresco immesso nel reattore “giorno 2” (F2)
- Digestato mesofilo prelevato dal reattore “giorno 3” (D3)

Il campione preso in esame e sottoposto alle prove di digestione è il fango Secondario. In Tabella 9.1 vengono riportati quindi i dati riferiti ai digestati in tre diversi giorni di prelievo e quelli riferiti al fango fresco immesso il secondo giorno in corrispondenza del prelievo del digestato. Si può comunque considerare il fango fresco Secondario in ingresso uguale ogni volta che viene immesso nell’impianto.

Tabella 9.1. Caratterizzazione del fango fresco e digestato dell’impianto pilota

	Digestato D1	Digestato D2	Fango fresco F2	Digestato D3
pH	6,9	7,2	7,1	7,3
COD tot (mg/L O ₂)	56.180	75.433	59.300	52.275
COD sol (mg/L O ₂)	6.280	6.883	1.344	7.900
TOC calcolato (mg/L C)	21.068	28.288	22.238	19.603
ST (%)	4,7	7,0	6,2	4,5
STV (%)	3,3	2,7	3,9	2,6
STV/ST (%)	69	39	63	58
STF (%)	1,5	4,3	2,3	1,9
N tot (mg/L N)	1.848	3.276	2.268	2.660
N-NH ₄ (mg/L N)	834	980	364	1.064
N org (mg/L N)	1.014	2.296	1.904	1.596
P tot (mg/L)	203	352	267	203
S ²⁻ (mg/L)	149	286	5	194
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	258	252	2.974	491
Cl ⁻ (mg/L)	4.209	3.946	4.102	4.472

Si osserva che i digestati D1 e D3 hanno caratteristiche abbastanza simili per quanto riguarda il contenuto di carbonio e di solidi, mentre il digestato D2 è molto differente dagli altri: questo può essere imputabile al fatto che il sistema non tiene bene la temperatura impostata (ovvero 37 °C) e che si hanno sbalzi che possono portare a temperature decisamente più alte, causando così evaporazione di parte dell’acqua contenuta nel fango, portando ad una concentrazione delle sostanze dentro la matrice. Questo si verifica nel caso del contenuto di carbonio, di solidi totali e di azoto. Anche osservando gli altri parametri,

come fosforo e solfati, si notano dei valori paragonabili tra D1 e D3, mentre valori più alti si riscontrano in D2.

Andando a considerare le differenze tra i digestati e il fango fresco si nota come il COD totale diminuisca dopo il processo fermentativo, mentre quello solubile aumenta, evidentemente a causa della permanenza del fango nel reattore a 37°C, oltre che all'azione dei microrganismi che iniziano ad abbattere le barriere cellulari e a liberare i substrati della digestione.

L'efficacia della digestione è visibile anche nel consumo dei solidi totali e nella diminuzione del rapporto STV/ST, da 60-70% al 40%, segno che i solidi volatili sono stati consumati durante il processo.

Si nota anche una netta diminuzione della concentrazione di solfati, dato che presumibilmente sono stati convertiti in H_2S durante la fermentazione.

In Tabella 9.2 sono riportate anche le concentrazioni dei vari metalli nel fango fresco e nei diversi digestati.

Tabella 9.2. Analisi dei metalli sul fango fresco e i digestati dell'impianto pilota

Metalli (mg/kg)	Digestato D1	Digestato D2	Fango fresco F2	Digestato D3
Antimonio	<2	<2	<2	<2
Alluminio	52	190	146	157
Argento	<1	<1	<1	<1
Arsenico	<2	<2	<2	<2
Bario	3,5	12,4	8,8	7,5
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	<5	<5	<5	<5
Calcio	1.123	3.541	2.634	1.852
Cadmio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Cromo TOT	302	996	798	588
Fosforo	109	352	267	203
Cobalto	<2	<2	<2	<2
Ferro	176	588	350	262
Magnesio	100	206	181	155
Manganese	6,1	20,2	14,1	11,1
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	<3	4,1	3,6	<3
Piombo	<2	<2	<2	<2
Potassio	182	177	211	220
Rame	3,0	8,7	7,1	5,6
Stagno	<1	<1	<1	<1
Stronzio	3,5	10,1	8,2	6,8
Vanadio	<5	<5	<5	5
Silicio	70	170	149	354
Sodio	5.304	4.290	6.277	3.457
Zinco	9,9	26,7	22,0	10,2
Zolfo	908	1.947	1.996	1.264

I valori di concentrazione sono tra loro comparabili, solo nel caso del digestato D2 si nota una leggera concentrazione, dovuta ai motivi precedentemente descritti. Tra i vari metalli, quelli che si trovano in concentrazioni più elevate sono calcio, cromo, fosforo, ferro, magnesio, potassio, sodio e zolfo.

Su questi digestati sono state effettuate anche le analisi della concentrazioni dei metalli sulla sostanza secca, ovvero potendo così riportare le concentrazioni dei metalli sulla concentrazione di solidi totali presenti nella matrice. I risultati sono rappresentati in Tabella 9.3.

Tabella 9.3. Concentrazione di metalli riferiti alla sostanza secca

Metalli (mg/kg ST)	Digestato D2	Fango fresco F2	Digestato D3
Antimonio	42,8	43,0	40,1
Alluminio	17.230	14.800	13.030
Argento	5,4	6,7	5,9
Arsenico	25,5	17,2	17,1
Bario	682	564	482
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2
Boro	177	243	249
Cadmio	1,30	0,85	0,96
Calcio	170.500	146.400	130.700
Cromo TOT	52.220	45.460	43.160
Fosforo	21.430	17.790	16.830
Cobalto	30,9	26,3	24,5
Ferro	34.990	22.320	20.960
Magnesio	10.890	10.180	9.357
Manganese	1.076	576	770
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3
Nichel	135	138	131
Piombo	49,2	54,8	47,4
Potassio	8.842	12.700	13.830
Rame	420	337	349
Stagno	17,2	17,2	14,1
Stronzio	487	426	377
Vanadio	68,6	60,1	55,5
Silicio	4.326	4.308	4.779
Sodio	132.900	181.300	199.200
Zinco	581	356	328
Zolfo	73.740	87.850	77.560

Si nota come la concentrazioni riportate sulla quantità di solidi totali sono decisamente più vicine tra i vari campioni rispetto a quelle riportate sul campione tal quale. Questo ovviamente dipende da quanta sostanza solida e da quanta fase acquosa è contenuta nei vari fanghi.

Nei campioni si nota ancora una grande quantità di calcio, cromo, fosforo, ferro, magnesio, potassio, sodio e zolfo. Con i valori mostrati in Tabella 9.3 si vede chiaramente come la concentrazione di rame sia altamente sopra i limiti consentiti dal D. Lgs. 99/92 (Figura 2.3), essendo 40.000-50.000 mg/kg sostanza secca contro 750 mg/kg.

9.2. Nastropressatura del digestato

Il digestato è stato successivamente nastro pressato, dando origine così ad una fase liquida e a un pannello solido. In questo modo si vuole valutare come si ripartiscono le varie componenti all'interno del digestato, ovvero quale parametro va a costituire principalmente la parte solida e quale la parte liquida.

Partendo da 1 kg di digestato, dopo la nastro pressatura si sono ottenuti 706 mL di fase liquida e 71 g di pannello solido, la restante parte (223 g) è stata persa durante la filtrazione. Tutte e tre le matrici (digestato, pannello e fase liquida) sono state caratterizzate con i parametri più significativi, riportati in Tabella 9.4. Con i dati forniti si è effettuato un bilancio di massa per valutare in che percentuale i vari parametri si sono ripartiti nelle due fasi.

Tabella 9.4. Parametri analizzati del digestato, surnatante e pannello.

	Digestato	Fase Liquida	Pannello	% nella fase liquida	% nel pannello
pH	6,9	7,0	-	-	-
COD tot (mg/L O ₂)	56.180	2.313	-	-	-
TOC calcolato (mg/L C)	21.068	867	88.955	3	30
COD sol (mg/L O ₂)	6.280	2.200	-	25	-
C org (% C)	-	-	8,90	-	-
ST (%)	4,7	0,7	28,7	10	43
STV (%)	3,3	0,1	18,8	3	41
STV/ST (%)	69	17	66	-	-
STF (%)	1,5	0,6	9,8	28	48
N tot (mg/L)	1.848	378	14.799	14	57
N-NH ₄ (mg/L)	834	378	2.796	32	36
N org (mg/L)	1.014	0	10.605	0	74
P tot (mg/L)	25,2	1,6	2.033	0,6	71
S ²⁻ (mg/L)	149	0	99	0	5
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	258	71	-	19	-
Cl ⁻ (mg/L)	3.946	3.294	-	59	-

Il carbonio organico del digestato, dopo la nastropressatura, è contenuto in maggior parte (il 30%) nel pannello, come prevedibile, mentre una parte minore (3%) è contenuta nella fase liquida. Questo ovviamente si riscontra anche nei solidi (circa il 43% dei solidi totali va a finire nel pannello, mentre il 10% rimane nel liquido), dove emerge anche che i solidi volatili nel pannello (che sono il 41% dei STV del digestato) costituiscono il 66% dei ST, al contrario del surnatante, dove questi sono soltanto il 17%. Questo dimostra che a seguito della filtrazione, nella fase liquida sono andati principalmente i solidi inorganici, mentre quelli organici sono rimasti in prevalenza nel pannello.

Si osserva anche che l'azoto del digestato viene suddiviso in piccola parte nel liquido (14%), che contiene praticamente solo la frazione ammoniacale, e in maggior parte (57%) nel pannello, che invece contiene principalmente l'azoto organico. Anche fosforo e solfuri sono principalmente presenti nel pannello (i solfuri sono del tutto assenti nella fase liquida), mentre è evidente come i cloruri siano maggiormente concentrati nella fase liquida (59%).

In Tabella 9.5 sono riportate le concentrazioni dei metalli nel digestato, fase liquida e pannello.

Tabella 9.5. Analisi dei metalli sul digestato, sul surnatante e sul pannello.

	Digestato (mg/kg)	Fase Liquida (mg/L)	Pannello (mg/kg)	% nella fase liquida	% nel pannello
Alluminio	52	1	2312	2	318
Antimonio	<2	<2	<2	-	-
Argento	<5	<5	<5	-	-
Arsenico	<2	<2	<2	-	-
Bario	3,5	0,1	64,2	2	131
Berillio	<0,2	<0,2	<0,2	-	-
Boro	<0,3	1,2	<0,3	-	-
Cadmio	<50	<50	<50	-	-
Calcio	1.123	272	14.370	17	91
Cobalto	<2	<2	<2	-	-
Cromo TOT	302	1	5.245	0,2	123
Ferro	176	60	9.169	24	370
Fosforo	109	2	2.033	1	132
Magnesio	100	60	713	42	52
Manganese	6	3	169	35	195
Mercurio	<0,3	<0,3	<0,3	-	-
Nichel	<1	0,1	22,7	-	-
Piombo	<2	<2	<2	-	-
Potassio	182	87	259	34	10
Rame	3	<2	49	-	114
Silicio	70	13	1.059	13	107
Sodio	5.304	1.888	3.045	25	4
Stagno	<1	<1	<1	-	-
Stronzio	3,5	0,8	48,9	15	101
Vanadio	<5	<5	<5	-	-
Zinco	10	1	279	6	200
Zolfo	908	46	10.240	4	80

Questi metalli sono generalmente più presenti nel pannello dopo la nastropressatura rispetto alla fase liquida, dove infatti le concentrazioni sono decisamente basse, come dimostrano le percentuali. Tra i vari metalli, quelli che tendono a rimanere maggiormente

nel liquido sono magnesio, manganese, potassio e sodio, mentre nel pannello si ritrovano in particolar modo alluminio, cromo, ferro, fosforo, manganese, zinco.

Alcune percentuali di metalli nel pannello superano il 100%: questo probabilmente è dovuto al fatto che la matrice è molto disomogenea, portando quindi a qualche variazione nei valori di concentrazione; di conseguenza alcune quantità risultano maggiori nel pannello che nel digestato. In questo caso si può assumere che tali metalli in seguito alla filtrazione si ripartiscono quasi completamente nella fase solida.

L'elevata concentrazione di fosforo e di azoto organico nel pannello può essere un dato interessante per quanto riguarda un suo possibile utilizzo come fertilizzante in agricoltura. D'altra parte c'è lo svantaggio che nel pannello si concentrano maggiormente i metalli e questo potrebbe ostacolare il loro utilizzo in campo agronomico, dato che, come già detto, le percentuali di questi metalli pesanti (specialmente cadmio e cromo) devono rientrare nei limiti previsti dal D. Lgs. n. 99/92.

9.3. Conclusioni sullo scale up del processo di digestione anaerobica

Da quest'ultima fase della sperimentazione, dove sono stati analizzati i digestati mesofili di un impianto pilota di digestione anaerobica, si può concludere che:

- Il processo digestivo in scala pilota è di più difficile gestione, soprattutto per quanto riguarda il controllo della temperatura e l'agitazione del sistema.
- La digestione sui fanghi industriali risulta comunque possibile anche su una scala più grande, come testimoniano i valori dei parametri dei digestati in confronto al fango fresco. Purtroppo non è stato possibile associare a questi valori un confronto con il biogas prodotto.
- I digestati ottenuti non si possono definire di "buona qualità" per un possibile utilizzo in campo agricolo: l'elevato contenuto di metalli rimane un fattore di grande criticità per i fanghi industriali anche dopo la digestione anaerobica, dato che questi si vanno addirittura a concentrare nel digestato.

- L'operazione di nastropressatura dimostra che nella fase solida si ripartisce la maggior parte di sostanza organica e di azoto e fosforo, ma si porta dietro anche quasi tutto il contenuto di metalli pesanti nocivi, come il cromo.

10. Conclusioni generali

Il lavoro sulla ricerca di un metodo di pretrattamento di fanghi, al fine di creare un substrato organico adatto a favorire una fermentazione anaerobica il cui metabolismo fornisca volumi maggiori di biogas in tempi più brevi rispetto ad un processo condotto su un fango tal quale, ha dovuto tenere conto di una quantità di variabili e parametri che hanno influito sui risultati ottenuti. Tra le principali difficoltà del lavoro va segnalato il fatto che la matrice organica (fango) ha caratteristiche eterogenee tali che la riproducibilità analitica ne ha risentito.

Nonostante questo aspetto, comunque caratteristico dei sistemi biologici, la sperimentazione condotta ha permesso di mettere a fuoco le potenzialità della digestione anaerobica per la produzione di metano da fanghi proveniente dal trattamento di reflui industriali del comparto conciario. La produzione nel tempo e la qualità del biogas sono i principali parametri d'indagine che possono fornire un giudizio sull'efficacia del processo di digestione anaerobica, ma anche la "qualità" del biodigestato, ottenuto come residuo del processo, è un'informazione importante da valutare per la sostenibilità dell'intero ciclo.

Lo studio di due matrici di fango diverse ha voluto porre l'attenzione su quale tipo di substrato, prelevato in due diversi stadi di due impianti di depurazione, ha le caratteristiche migliori per permettere una valorizzazione energetica di questo rifiuto, che si traduce nella produzione di elevate quantità di metano nel tempo minore possibile.

I risultati ottenuti da questo studio hanno mostrato che:

- I fanghi di origine industriale, finora non studiati come possibili fonti di energia, possono essere utilizzati come substrato della digestione anaerobica, dato che non si verificano particolari fenomeni di inibizione e si ha una certa produzione di biogas, con percentuali di metano intorno al 50-70%. Quindi le singolari caratteristiche di questi fanghi:
 - presenza di tannini per il fango Primario,
 - elevati contenuti di metalli, in particolare Cr^{3+} , per il fango Secondarionon risultano essere un ostacolo particolarmente gravoso al processo digestivo. Questo è un primo risultato importante per la messa a punto di un sistema di digestione efficace.

- Il fango Primario, derivante dalla sedimentazione primaria, porta ad avere biogas qualitativamente migliori del fango Secondario, derivante dalla sedimentazione successiva all'ossidazione biologica secondaria. Infatti ha un rapporto CH_4/CO_2 più elevato rispetto all'altro. Il fango Secondario, però, porta allo sviluppo di maggiori volumi di metano, anche se la conversione in moli mostra che generalmente il fango Primario risulta un substrato più reattivo. Inoltre, è evidente come la digestione del fango Primario sia decisamente più rapida nelle prime settimane rispetto a quello Secondario, che invece raggiunge valori interessanti solo a tempi più lunghi.
- La spiegazione di questa differenza può essere attribuibile al differente contenuto di COD solubile, maggiore nel fango Primario. Nel fango Secondario si può invece ritenere che la sostanza solubile sia racchiusa all'interno delle cellule costituenti i "fiocchi" di biomassa, difficilmente raggiungibili da parte dei microrganismi anerobi, che quindi nelle prime fasi della digestione devono provvedere alla distruzione delle cellule e solo successivamente possono realizzare la metabolizzazione del loro contenuto. Dal momento che questa matrice è più ricca in di contenuto organico, si può prevedere che, nel caso si trovi un pretrattamento in grado di causare una efficace lisi delle membrane cellulari, il contenuto organico disponibile possa incrementare notevolmente e portare a digestioni di maggiore produttività.
- Il tentativo di miscelare le due tipologie di fanghi con inoculi con caratteristiche diverse non ha portato a risultati ottimali. In realtà risulta che la combinazione migliore avviene quando al fango viene aggiunto un inoculo con le caratteristiche a lui più simili possibili, ovvero un inoculo di sedimentazione primaria per il fango Primario e un inoculo di sedimentazione secondaria, post ossidazione biologica, per il fango Secondario.

Data la relazione osservata tra i valori di COD solubile e moli di metano prodotte, per incrementare la quantità di sostanza organica in fase solubile sono stati effettuati diversi pretrattamenti sui fanghi, che hanno portato a diversi risultati:

- Per il fango Primario, sottoposto a pretrattamenti chimici ed enzimatici, piuttosto che fisico-meccanici, quello che ha fornito risultati migliori in termini di produzione di metano è quello di idrolisi basica condotto a 100°C. Questo è anche il pretrattamento che ha fornito la maggior solubilizzazione di sostanza organica e da questo si può quindi presupporre che ci sia una certa correlazione tra la quantità di substrato prontamente disponibile e l'efficacia della digestione.
- In riferimento all'efficacia dei pretrattamenti e alla digeribilità del fango Secondario, è stata confermata l'ipotesi secondo la quale tanto più efficace è il pretrattamento, in termini di rottura delle membrane cellulari, tanto maggiore è il beneficio nella digestione, in termini di maggiore sviluppo di biogas. Il processo di idrolisi basica, seguito da un'omogeneizzazione ad alta pressione, si è dimostrato quindi il processo di pretrattamento più efficace.

Andando a studiare le condizioni ottimali di idrolisi basica a cui sottoporre entrambe le tipologie di fango si verificano fenomeni diversi a seconda del substrato:

- Per il fango Primario risulta, per quanto riguarda la digestione mesofila, che il pretrattamento più "aggressivo" (58°C per 72 h), che porta ad aumenti maggiori di COD solubile, sia quello che fornisca anche un biogas quali-quantitativamente migliore. È quindi evidente che la demolizione delle macromolecole a unità più piccole agevoli l'attività dei microrganismi e quindi il processo digestivo.
- Il fango Primario non sembra essere un substrato adatto alla digestione termofila, dato che il processo sembra sia inibito, come confermato anche dall'elevato contenuto di acidi grassi nel digestato, che testimoniano delle difficoltà alla realizzazione della fase "metanigena".
- Al contrario, per il fango Secondario sembra più determinante la temperatura di pretrattamento: operando a 37°C si ha un risultato migliore per una digestione mesofila, mentre operando a 58°C si ha una maggiore efficacia per una digestione termofila. Questo è un fenomeno positivo per quanto riguarda un possibile passaggio dalla scala di laboratorio a una scala pilota o addirittura industriale.

- Generalmente, per nessun tipo di combinazione pretrattamento-digestione si verifica il caso in cui il pretrattamento migliore sia quello condotto a 100°C, nonostante questo in alcuni casi comunque fornisca risultati più soddisfacenti rispetto al campione non trattato. Evidentemente, si può supporre che temperature di pretrattamento elevate portino a formazione di prodotti che sono messo disponibili al processo di digestione anaerobico rispetto ai prodotti che si formano a temperature più basse (37 e 58°C). Questo può tuttavia costituire un vantaggio ai fini della messa a punto del processo di digestione, dato che l'utilizzo di una minore temperatura è sicuramente un elemento che rende maggiormente sostenibile, dal punto di vista energetico, la fase di preriscaldamento del fango.

Nel caso in cui si vadano ad utilizzare idrolizzati proteici come agenti per la neutralizzazione del fango a seguito del processo di idrolisi basica, si osserva che questi apportano un decisivo contributo al contenuto organico del substrato, soprattutto per quanto riguarda la fase solubile. Questo porta anche ad un notevole aumento della quantità di metano prodotto, soprattutto per la digestione mesofila del fango Secondario, dove la presenza di sostanza organica subito disponibile agevola evidentemente il metabolismo batterico.

Lo svantaggio maggiore di questo tipo di pretrattamento è il maggiore sviluppo di H_2S nel biogas. Va però considerato che la purificazione del biogas per la separazione dell' H_2S , effettuata solitamente tramite colonne ad adsorbimento con soda, è un processo comunque necessario per qualunque biogas di questo genere. Si può quindi ritenere che il duplice vantaggio offerto da questa configurazione di processo – che garantisce una maggiore produzione di metano e l'utilizzo di un altro prodotto derivante da uno “rifiuto”, ovvero l'idrolizzato proteico – possa prevalere sull'incremento dei costi per il trattamento del biogas.

L'analisi dei digestati prodotti, sia durante le prove in scala di laboratorio, che dall'impianto pilota di digestione anaerobica, mostra che il fango ottenuto è caratterizzato da un elevato contenuto di metalli e da problemi legati alla fitotossicità degli estratti di questi fanghi. Il problema legato al destino di questi fanghi deve essere ulteriormente studiato, valutando per esempio processi di stabilizzazione aerobica che potrebbero portare il digestato

(soprattutto quello ottenuto dal fango Primario) ad essere utilizzato in campo agricolo. Ovviamente questo potrà essere possibile risolvendo anche il gravoso problema dei metalli pesanti contenuti nella matrice, che appare allo stato attuale la maggiore criticità da risolvere.

Il pregio principale dell'attività svolta nel presente lavoro di tesi consiste nell'aver individuato le migliori condizioni per la progettazione dell'attività su scala maggiore; senza questo lavoro si sarebbe perso molto tempo ad individuare le strategie più promettenti, considerando che su scala di laboratorio è stato possibile effettuare numerose prove in parallelo, mentre un impianto pilota può operare seguendo un solo assetto alla volta.

Nell'evoluzione dello studio, la messa a punto di un sistema di digestione anaerobica su scala pilota offre il notevole vantaggio di poter andare a stimare i costi di produzione di metano, influenzati dalla durata del processo, dalle dimensioni del digestore, dalle portate di fango necessarie, ecc.. In questo modo è possibile valutare in modo più completo, e soprattutto in pratica, la sostenibilità del processo di digestione anaerobica.

Questo aspetto spinge a prendere in considerazione la variabile "velocità di produzione di metano" come parametro per stimare la miglior combinazione pretrattamento-digestione dei due diversi fanghi. Infatti, i costi di produzione sono funzione, esponenziale, della quantità di biogas che si desidera ottenere dal processo: maggiori quantitativi sono richiesti, maggiori sono i costi necessari per ottenerli.

Di conseguenza, risulta utile osservare quali tra i processi studiati su scala di laboratorio fornisca una maggiore quantità di metano nel più breve tempo possibile. Tra questi, si riscontra che il fango Primario generalmente produce maggiori quantità di biogas nelle prime due settimane rispetto al fango Secondario, soprattutto a seguito del pretrattamento di idrolisi basica. Un risultato molto interessante è stato raggiunto con l'utilizzo di idrolizzati proteici, che ha portato ad una accelerazione del processo fermentativo, in particolare del fango Secondario.

La scala pilota dovrà quindi confermare e quantificare queste osservazioni.

Si può concludere che, anche se il problema collegato ad uno smaltimento finale dei fanghi di depurazione industriali non potrà trovare completa soluzione, la valorizzazione di questi

rifiuti possa contribuire a dare una maggiore sostenibilità all'intero ciclo. La digestione anaerobica, preceduta da un pretrattamento (in particolare di idrolisi basica), si dimostra infatti efficace nella produzione di biogas e questo porta sicuramente a dei notevoli vantaggi sia in termini di consumi energetici, che di impatto ambientale.

Va infatti sottolineato che, anche qualora il biodigestato non possa essere convenientemente destinato ad un uso agricolo – dovendo comunque essere smaltito secondo le vie attualmente seguite – il trattamento anerobico dei fanghi consente significativi risparmi gestionali in quanto garantisce:

- una riduzione della massa di fango da smaltire
- una più facile separazione della fase acquosa
- un interessante recupero energetico

A. Il processo conciario

In questa sezione vengono mostrati i prodotti chimici tipici utilizzati nel processo di concia e che sono possibili poi ritrovare nelle acque reflue conciari, dato che solo il 30% della pelle che entra in lavorazione forma il prodotto finito conciato, mentre il 70% costituisce uno scarto di lavorazione (pelo, carniccio, ritagli ed altri sottoprodotti) o viene veicolato nelle acque reflue di lavorazione che se vengono depurate danno origine al fango. Di seguito vengono analizzate in modo generale le varie fasi del percorso che ogni pelle compie per arrivare dallo stato grezzo al prodotto finito. La produzione del cuoio consta di 4 fasi principali a loro volta suddivise nelle relative operazioni fondamentali:

- Lavori di riviera
- Concia
- Caratterizzazione
- Rifinizione

Le fasi di riviera, concia e caratterizzazione sono svolte in botte con acqua ed opportuni agenti chimici, per questo tali fasi sono dette “a umido”. Da queste fasi derivano le acque reflue industriali che andranno a subire il processo di depurazione che porterà alla formazione dei fanghi. In questi fanghi si possono quindi trovare tutti gli additivi che sono utilizzati nelle varie fasi di concia e che vengono riportati di seguito. La rifinizione, invece, è l’ultima fase di nobilitazione della pelle e viene eseguita con minori quantitativi di acqua e prodotti che vengono distribuite sulla superficie della pelle con tecniche differenti che non coinvolgono il bottale. Per questi motivi la rifinizione costituisce il reparto “secco” della conceria. Un ciclo completo di concia minerale al cromo può essere riassunto in Figura A.1.

A.1. Lavori di riviera

Le operazioni di riviera hanno vari scopi fra cui i principali sono:

- Reidratare la pelle riportandola allo stato naturale
- Eliminare il pelo e l’epidermide nonché il tessuto sottocutaneo e le proteine interfibrillari in modo da isolare il più possibile il collagene
- Attivare il collagene in modo da renderlo più reattivo nei confronti dei reagenti delle fasi successive

Anche se il processo conciario si può suddividere in 4 momenti principali, in realtà ogni fase è fortemente connessa con le successive e sono tutte interdipendenti. Questo comporta una certa attenzione soprattutto nelle operazioni iniziali poiché la qualità del prodotto finito è seriamente condizionata proprio dai primi trattamenti. I lavori di riviera contribuiscono all'80% dell'inquinamento idrico dovuto alla concia delle pelli poiché le quantità di acqua richieste sono massicce e gli additivi spesso inquinanti. Al termine delle operazioni di riviera otteniamo il peso trippa su cui si basano i dosaggi dei reattivi delle operazioni successive.

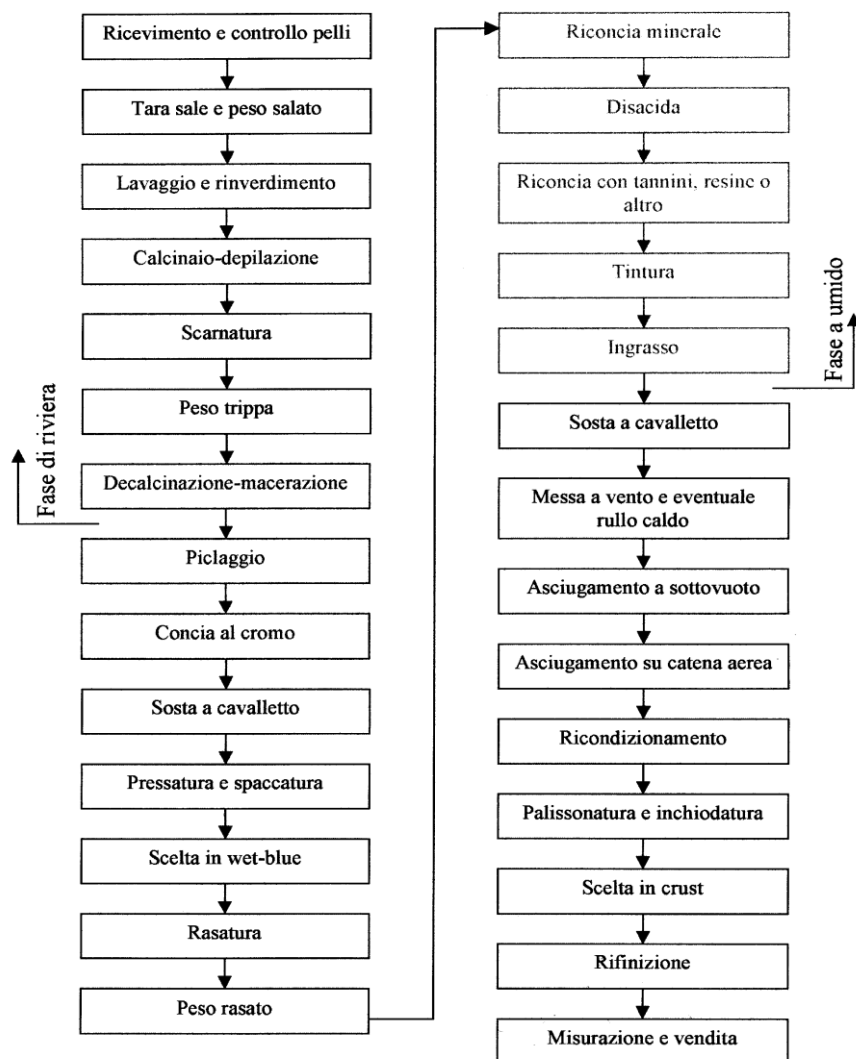


Figura A.1. Schema completo di un processo di concia minerale

A.1.1 Lavaggio e rinverdimento

Le pelli dissalate necessitano di una forte reidratazione al fine di riportare la pelle allo stato iniziale subito dopo macellazione. L'esigenza di una pelle ben idratata nasce dal fatto che la quasi totalità degli additivi del processo conciario sono idrosolubili e, quindi, disperdibili in

fase acquosa. Se la pelle fosse disidratata i reattivi non penetrerebbero la sezione e si limiterebbero a rimanere in superficie; mentre una pelle ben idratata e gonfia permette una buona penetrazione. Il lavaggio e il rinverdimento sono le due fasi dedicate proprio a questo scopo. Il primo provvede essenzialmente a rimuovere lo sporco più superficiale (fango, sterco, sangue, ecc) e il sale; il rinverdimento, invece deve riportare la pelle al giusto grado di idratazione ed eliminare parte dei grassi e delle proteine idrosolubili. Alla fine di questi due trattamenti avremo una pelle pulita, morbida ed elastica che sarà molto più sensibile agli agenti chimici delle fasi successive. Uno dei problemi principali del rinverdimento è la riattivazione batterica che, quindi, necessita la presenza di un opportuno battericida al fine di evitare la putrefazione delle pelli. I principali prodotti usati nelle fasi di lavaggio e rinverdimento sono:

- *Antibatterici o batteriostatici*: hanno lo scopo di bloccare l'attività batterica, che riprenderebbe appena i microrganismi vengono in contatto con l'acqua; senza l'uso di questi prodotti avremmo una parziale degradazione del derma.
- *Tensioattivi*: questi composti abbassano la tensione superficiale dell'acqua, facilitandone la sua penetrazione all'interno della pelle; inoltre, hanno anche la funzione di eliminare i grassi, ed emulsionare lo sporco presente sulle pelli. In genere nel lavaggio iniziale, prima del rinverdimento vero e proprio, si usa un tensioattivo anionico con caratteristiche imbibenti mentre nella fase di rinverdimento se ne usa uno non ionico ad azione sgrassante.
- *Prodotti alcalini*: alzano gradualmente il pH fino a valori di circa 9-10 ai quali la pelle mostra un leggero gonfiamento e risulta più facilmente idratata. Per evitare che tale gonfiamento sia troppo repentino, e quindi dannoso per la pelle, è necessario lavorare in concentrazione salina opportuna e in presenza di quantitativi controllati di alcali. Un sale molto utilizzato è MgO, che, essendo poco solubile, mostra la prerogativa di rilasciare lentamente OH⁻ così da evitare problemi di gonfiamento alcalino repentino.
- *Prodotti enzimatici*: costituiti da proteasi (degradano le proteine globulari, creando vuoti tra le fibre che vengono colmati dall'acqua) o lipasi. Il loro scopo è quello di accelerare il rinverdimento, in quanto essi, attaccando leggermente le proteine interfibrillari, riescono a creare degli interstizi fra le fibre nei quali l'acqua può penetrare più facilmente. L'intervallo di temperatura in cui normalmente vengono

usati è di circa 25-30 °C, poiché in questo range mostrano un'azione degradativa ottimale. L'attività enzimatica è poi bloccata con l'innalzamento del pH che avviene nella fase successiva.

- *Polifosfati*: sono usati per complessare metalli pesanti presenti nella pelle (il ferro in particolar modo) o come impurità nelle acque o in alcuni reagenti usati.

La temperatura dei bagni è mantenuta attorno ai 25-30°C sia per garantire l'efficacia degli enzimi sia per non accelerare l'attività batterica. I tempi di rinverdimento variano con l'origine della pelle oscillando dalle ore a qualche giorno nei casi di pelli secche. Un tempo eccessivo può portare alla perdita di sostanza dermica e distacco del derma dal fiore (soffiatura) compromettendo la produzione, d'altro canto un rinverdimento incompleto oltre ai problemi di penetrazione dei reagenti può dare gonfiamenti anomali nella fase successiva di calcinaio.

A.1.2 Calcinaio e depilazione

In questa fase l'obiettivo è quello di rimuovere completamente il pelo e l'epidermide, ma anche gonfiare opportunamente la pelle per permettere una pulizia ottimale delle fibre di collagene e rendere la proteina più reattiva possibile. Per conseguire questi scopi è necessario lavorare in ambiente fortemente basico e riducente od ossidante per demolire le cheratine.

L'ambiente basico serve a garantire l'idrolisi e la denaturazione delle proteine senza dar luogo ad un gonfiamento della pelle eccessivo o non facilmente reversibile, cosa che avremmo in ambiente acido (vedi pickel). Il gonfiamento, come già accennato, è dovuto essenzialmente alla variazione di pH al di sopra o al di sotto del punto isoelettrico del collagene. Nelle pelli grezze il punto isoelettrico è ca. 7,5 mentre la calcinazione viene effettuata a pH attorno a 12-13. Il gonfiamento delle fibre provocato a acidi o basi è detto gonfiamento osmotico ed è dovuto alla rottura dei legami ad idrogeno fra le fibrille provocato dall'azione acida o basica.

La rottura dei legami a idrogeno permette l'ingresso delle molecole di acqua che provocano il rigonfiamento. Solitamente il reagente basificante per eccellenza impiegato è l'idrossido di calcio o calce spenta Ca(OH)_2 . I motivi per cui è preferibile alle comuni basi forti sono:

- Scarsa solubilità con rilascio graduale di ioni idrossido (analogamente all'ossido di magnesio del rinverdimento);
- Capacità stabilizzante dello ione Ca^{++} che è in grado di legare 2 gruppi carbossilici dissociati di 2 catene amminoacidiche vicine garantendo un gonfiamento limitato;
- Miglior capacità di idrolizzare i gruppi ammidici degli amminoacidi basici.

Oltre all'azione gonfiante della calce spenta, il calcinaio deve anche provvedere alla rimozione del pelo e dell'epidermide. Per questi due scopi i reattivi devono essere in grado di dissociare il ponte disolfuro generatosi dalla fusione di due molecole di cisteina, dovranno avere quindi caratteristiche riducenti o fortemente ossidanti.

Ad oggi la via preferita è quella riducente facendo ricorso a solfuri o idrosolfuri di sodio (Na_2S , NaHS) ma le caratteristiche inquinanti dei due prodotti stanno orientando le attenzioni sulla via ossidativa che sfrutta perossido d'idrogeno H_2O_2 . Il metodo riducente non è altro che la reazione inversa della formazione della cistina, ovvero il legame S-S viene ridotto e le molecole di cisteina formate vengono facilmente idrolizzate grazie all'ambiente fortemente basico.

Altri reagenti usati in queste fase sono:

- *Enzimi cheratasi*, usate per indebolire il pelo prima dell'immissione del riducente nel bottale, consentendo un minor uso dei solfuri, altamente inquinanti.
- *Antiruga*, costituiti da miscele di ammine alchiliche primarie e secondarie; queste sostanze consentano uno stendimento delle rughe naturali della pelle, soprattutto quelle sul collo dell'animale.
- *Polifosfati e glucosio*, usati per complessare i metalli pesanti; hanno anche azione disperdente verso la calce, garantendo migliori risultati. I polifosfati sono pure usati nel lavaggio finale per complessare lo ione calcio sulla superficie della pelle, che può altrimenti precipitare come carbonato sul fiore causa dell'anidride carbonica presente nell'aria.

A.1.3 Scarnatura e spaccatura

A seguito del calcinaio la pelle subisce due operazioni meccaniche per rimuovere il tessuto sottocutaneo e parte del derma in eccesso. La prima operazione è la scarsatura mentre la seconda è la spaccatura.

Le pelli possono essere scarsate fresche, dopo rinverdimento o dopo calcinaio, solitamente quest'ultima soluzione è preferita a causa del maggior gonfiamento e della maggior resistenza della pelle. L'operazione deve rimuovere lo strato adiposo e la totalità del tessuto sottocutaneo che, insieme, vanno a costituire il carniccio. Questo è una massa molle costituita essenzialmente da grassi e collagene e che può essere reimpiegato in agricoltura come fertilizzante oppure per altri scopi quali la produzione di gelatine, previa eliminazione del solfuro. L'operazione di scarsatura viene eseguita nelle scarsatrici, macchinari che oltre a rimuovere il carniccio stendono la pelle aumentandone la superficie. Solitamente l'operazione successiva alla scarsatura è la spaccatura. Quest'operazione viene svolta grazie alla spaccatrice, un macchinario in cui una lama a cinghia senza fine suddivide la pelle in due strati, il fiore, che è la parte più nobile della pelle e destinata ad articoli con alto valore aggiunto, e la crosta, che è destinata ad articoli in cui l'estetica ha minor rilievo oppure viene direttamente scartata.

A.1.4 Decalcinazione e macerazione

La decalcinazione ha due scopi principali:

- ridurre il gonfiamento delle pelli e abbassare il pH attorno ad un valore di 8-9
- eliminare parte della calce depositata fra le fibre

Abbassando il pH si rigenerano delle interazioni interfibrillari che vanno a ridurre il gonfiamento. Il valore di pH a cui si tende è il valore per cui gli enzimi pancreatici impiegati nella successiva macerazione hanno attività ottimale. L'operazione viene svolta a 35-37°C in tempi compresi fra 1-2 ore. La decalcinazione è la più pericolosa delle fasi di concia poiché la riacidificazione delle pelli cariche di solfuri libera acido solfidrico.

I prodotti impiegati nella decalcinazione sono essenzialmente acidi organici (citrico, lattico. Ossalico, ecc) o composti a dissociazione acida (solfato o cloruro ammonico, bisolfito di sodio). Prerogativa di questi prodotti è che la costante di dissociazione sia più grande di

quella dei gruppi carbossilici del collagene e che le loro soluzioni riescano a solubilizzare completamente il calcio che altrimenti si deposita sulla pelle in forma di precipitati.

Se il catione Ca^{++} eventualmente coordinato al collagene non viene dissociato, la concia minerale non può andare a completezza perché i cationi dei metalli coordinano proprio i siti carbossilici del collagene.

L'operazione di macerazione segue la decalcinazione ed ha come scopi principali:

- la rimozione dei residui di pelo ed epidermide
- degradare le proteine interfibrillari

Per questi fini vengono impiegati enzimi pancreatici che hanno i migliori rendimenti a pH compresi fra 7,5-8,5 e temperature fra i 35-38°C.

A.1.5 Sgrassaggio

Operazione facoltativa che viene svolta solo su pelli molto ricche di grassi naturali come quelle ovine e suine. Si tratta di semplici lavaggi in presenza di tensioattivi sgrassanti.

A.2. Fasi della conciatura

Con la macerazione terminano le operazioni di riviera ed iniziano quelle di concia con cui la pelle acquisisce la prima parte di sostanze concianti e viene resa imputrescibile. La concia consta di quattro fasi principali di cui due meccaniche.

A.2.1 Pickel

Il pickel è la fase successiva alla macerazione o allo sgrassaggio. Lo scopo principale è quello di abbassare il pH della pelle attorno a 2-3 per avvicinarsi il più possibile ai valori necessari a garantire la penetrazione del conciante (cationico) attraverso la sezione, poiché la presenza di cariche negative, quali i gruppi carbossilici dissociati, limiterebbe la penetrazione ad un fenomeno superficiale reagendo per interazione ionica con i prodotti cationici somministrati.

L'abbassamento di pH è così forte che la pelle non solo sgonfia mano a mano che ci avviciniamo al punto isoelettrico del collagene, ma rigonfia nuovamente perché si scende a valori inferiori dando gonfiamento acido. Particolare attenzione è da prestare proprio alla velocità di variazione di pH poiché il rigonfiamento acido, a differenza di quello basico, non è

facilmente reversibile e brusche variazioni di pH potrebbero dare gonfiamenti irregolari e permanenti che comprometterebbero la qualità della pelle.

Le sostanze usate in questa fase sono acidi forti come acido solforico (H_2SO_4), cloridrico (HCl) e formico ($HCOOH$) opportunamente diluiti, ma è necessaria anche la presenza di cloruro di sodio. Il sale è indispensabile in quanto il gonfiamento ad opera di acidi non è reversibile come quello ad opera delle basi, perché si sviluppano pressioni osmotiche di notevole intensità che provocano la completa rottura delle forze di coesione tra le protofibrille, danneggiando irrimediabilmente la struttura. Per ovviare a ciò, si ricorre all'uso di cloruro di sodio, che viene a generare una notevole concentrazione di ioni nella soluzione esterna alle pelli, che sicuramente hanno una soluzione meno concentrata al proprio interno; perciò la soluzione esterna è ipertonica rispetto a quella interna alla pelle, e questo costringe l'acqua a uscire dal derma. L'acido poi diffonderà, attraverso gli spazi interfibrillari, fino ai siti reattivi amminici e carbossilici delle catene laterali del collagene, senza causare gonfiamento.

Il processo si concluderà quando la concentrazione salina all'interno e all'esterno della pelle sarà in perfetto equilibrio; a questo punto le pelli saranno disidratate, avranno i gruppi carbossilici scarichi e quelli amminici in forma di sali.

A.2.2 Concia

In questa fase l'obiettivo è quello di rendere la pelle imputrescibile attraverso l'aggiunta di sostanze in grado di legarsi trasversalmente alle fibre di collagene conferendogli anche specifiche caratteristiche organolettiche in linea con l'articolo a cui è destinato il pellame.

Indipendentemente dal tipo di concia le proprietà che una pelle conciata deve avere rispetto ad una in trippa sono:

- maggior stabilità idrotermica
- maggior resistenza agli aggressivi chimici
- grande resistenza a batteri ed enzimi
- maggior flessibilità anche dopo asciugamento.

A seconda del tipo di concia seguito le caratteristiche sopraelencate saranno più o meno accentuate e le interazioni fra le fibre collageniche saranno differenti, cosicché la reattività

della pelle nei confronti degli additivi delle fasi successive alla concia sarà influenzata proprio da questa.

L'azione conciante deriva dalla capacità della sostanza scelta di legarsi a due o più gruppi funzionali di catene di collagene contigue favorendone la reticolazione e il consolidamento. Le sostanze in grado di dare queste interazioni appartengono principalmente a 3 classi differenti:

1. concianti minerali (cromo, alluminio, zirconio, titanio, ecc) danno cross-linking di tipo coordinativo
2. tannini naturali e sintetici, danno luogo ad interazioni con legami ad idrogeno, grazie alla struttura polifenolica, elettrostatici e dipolari.
3. composti di tipo aldeidico, policondensati, polimerici e grassi che danno luogo a legami covalenti con le catene collageniche.

La stabilità della pelle conciata e la resistenza agli agenti esterni non sono direttamente proporzionali alla forza del legame conciante-collagene, anzi, i fattori che concorrono al conferimento di determinate caratteristiche chimico fisiche sono di diverso tipo. La capacità conciante dipende essenzialmente dal numero e dalle dimensioni degli aggregati che si formano a seguito della concia e dal numero di interazioni che ne derivano.

I valori di pH richiesti dipendono dal tipo di concia ma comunque si attestano attorno a 2,6-3,2 proprio per garantire la forma acida degli amminoacidi del collagene. In questo modo i concianti, essenzialmente cationici, riescono a penetrare bene la sezione senza dare interazioni elettrostatiche superficiali che ne bloccherebbero il passaggio. Grazie al piclaggio la pelle si trova già a valori di pH molto prossimi a quelli della concia, perciò saranno necessarie solo leggere correzioni di pH attraverso l'ausilio di acidi (HCOOH , HCl). Nel caso della concia al vegetale il pH è leggermente più alto, attorno a 4, per questo il piclaggio è più blando e si aggiungono dei tannini sintetici ausiliari per favorire l'azione di quelli naturali nella concia.

A seconda dell'agente conciante impiegato è possibile individuare i vari tipi di concia:

- 1) Concia minerale
- 2) Concia al vegetale
- 3) Concia all'aldeidi

- 4) Concia all'olio
- 5) Concia alle resine

Di queste solo la concia al vegetale e ancor più quella minerale al cromo, sono le principali vie di lavorazione sia per motivi storici che qualitativi.

La **concia al vegetale** è stata la prima ad essere stata mai applicata ed è quindi il processo originale, basato sull'impiego di tannini naturali ricavati da particolari specie di albero fra cui i più comuni sono quebracho, tara, mimosa, mirabolano, sommacco, quercia, abete, castagno.

I tannini sono molecole polifenoliche in cui sono riconoscibili alcuni gruppi funzionali caratteristici visibili in Figura A.2:

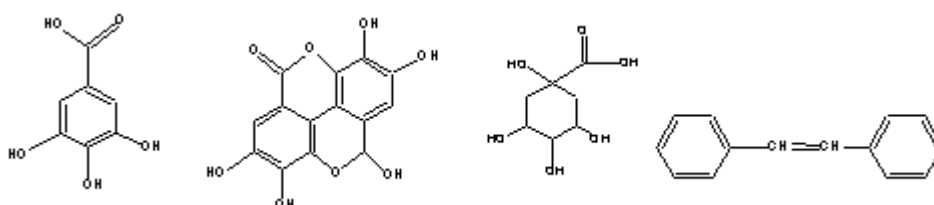


Figura A.2. Da sinistra a destra: acido gallico, acido ellanico, acido quinico, stilbene

La concia al vegetale è come una parziale disidratazione sostitutiva in cui le molecole di conciante penetrano al posto dell'acqua nelle pelli che, in questo modo, acquisiscono maggior pienezza, peso e fermezza. I quantitativi di tannini sono molto alti fino al 50% del peso trippa. La colorazione impartita da questo tipo di concia è generalmente bruna con varie sfumature in base al tannino specifico, tuttavia questa particolare caratteristica non la rende adatta a tutti i tipi di articoli. Produzione tipica è il cuoio suola, per il quale è richiesta una pelle molto piena e ferma con spessore notevole.

La **concia minerale** può essere eseguita in vari modi grazie all'impiego di più sostanze concianti quali cromo, alluminio, zirconio, ferro, ecc. Le pelli ottenute hanno tutte caratteristiche molto differenti anche se la reattività di tutti i sali minerali usati è analoga e si basa sulla coordinazione dei gruppi carbossilati del collagene. Le differenze derivano essenzialmente dal numero di gruppi che ciascun centro metallico riesce a coordinare ed ecco perché il cromo è il metallo preferito fra tutti.

La concia al cromo è ad oggi la più applicata sia per motivi qualitativi che economici, è sempre maggiore infatti la tendenza a vendere le pelli allo stato wet-blue, grazie all'imputrescibilità e alla preservazione nel tempo. Altri fattori che contribuiscono a fare della concia al cromo la via preferita di lavorazione sono la relativa semplicità e le caratteristiche che nessun altro tipo di concia è in grado di conferire alla pelle, prima fra tutte il livello di reattività del collagene nei confronti degli additivi anionici delle fasi successive alla concia.

Gli altri tipi di conce minerali non rappresentano ad oggi una valida alternativa alla concia al cromo. Nessun altro metallo è in grado di conferire alla pelle le caratteristiche del cromo. L'alluminio, utilizzato principalmente sottoforma di solfato doppio di potassio e alluminio (allume di rocca) non rende la pelle sufficientemente stabile alla temperatura, oltre a renderla troppo dura e compatta. Il grado di concia si deteriora per semplice sbagnatura in acqua. Lo zirconio da solo non è soddisfacente a causa delle eccessive quantità richieste per ottenere buoni articoli, perciò viene usato spesso come ausiliario in riconce di pelli conciate al cromo. Il ferro è ad oggi inutilizzato a causa dell'instabilità nel tempo del metallo che può dar luogo all'ossidazione del collagene con conseguente perdita della proprietà meccaniche della pelle. Il titanio, infine, presenta gli analoghi problemi dello zirconio e dell'alluminio, in quanto conferisce eccessiva durezza e rigidità alla pelle ostacolandone la lavorazione successiva.

A.2.3 Pressatura e rasatura

Queste due operazioni vengono effettuate subito dopo la concia per eliminare l'eccesso di acqua trattenuta dalla pelle ed equalizzarne lo spessore. La pelle conciata viene pressata in un apposita pressa a rulli che combina l'azione del calore con la pressione facendo fuoriuscire l'acqua dalla pelle che così condizionata viene inviata alla rasatura. Anche quest'operazione è di tipo meccanico e il macchinario, rasatrice, permette di selezionare lo spessore della pelle con precisioni fino al decimo di millimetro.

A.3. Caratterizzazione

La pelle rasata è ancora ben lontana dal possedere le caratteristiche necessarie alla commercializzazione ed i trattamenti che seguono sono volti appunto a conferire quelle qualità chimico-fisiche richieste dall'articolo finale.

Il valore finale della pelle, infatti, è attribuito a molti fattori estetici (brillantezza, lucentezza, ecc) e fisici (pienezza, morbidezza, setosità, fermezza del fiore, scattosità, ecc) di cui il cuoio dopo la concia è ancora sprovvisto e che vengono elaborati proprio nelle fasi caratterizzazione per poi essere ulteriormente perfezionati con la rifinitura. In base al tipo di concia eseguito sulle pelli le caratteristiche del derma sono differenti e soprattutto la reattività di quest'ultimo nei confronti degli additivi chimici.

A.3.1 Riconcia

La riconcia, insieme alla successiva fase d'ingrasso, punta a conferire alla pelle le caratteristiche chimico-fisiche e merceologiche richieste dall'articolo finale. La pelle al momento della riconcia ha un carattere fortemente cationico dato che si trova al di sotto del suo punto isoelettrico. L'operazione può prevedere l'aggiunta di sostanze cationiche (concianti minerali) oppure anioniche (tannini sintetici o naturali, resine, ecc). In base ai reagenti impiegati la pelle necessiterà di una preventiva disacida per evitare l'interazione superficiale degli additivi.

Nel caso di riconcia cationica la pelle viene lavorata tal quale in bagno nuovo rispetto alla concia impiegando concianti minerali che modificano soprattutto le caratteristiche chimico-fisiche della pelle piuttosto che quelle organolettiche. Nel caso della riconcia anionica le proprietà che si riescono a conferire sono differenti dal processo visto in precedenza. Le pelli trattate in questo modo avranno una maggior pienezza e peso mentre la colorazione sarà condizionata dai reagenti impiegati. E' pratica comune, tuttavia, l'impiego sia di sostanze cationiche che anioniche, poiché si riescono a sommare i benefici apportati dalle due tipologie di reagenti.

La riconcia è un passaggio di fondamentale importanza non solo per le qualità che si riesce a conferire alla pelle, ma soprattutto per l'incidenza che ha sulla reattività del cuoio nei confronti dei coloranti e degli ingrassi, poiché sia il punto isoelettrico che la carica della pelle vengono modificate. Una buona riconcia, quindi, è basilare nella modulazione della penetrazione e la fissazione di coloranti e ingrassi. Le dosi di additivi non devono superare certi limiti perché se da un lato il guadagno in peso è considerevole, dall'altro c'è il rischio di "caricare" eccessivamente la pelle con conseguente perdita di qualità.

In disacida vengono solitamente impiegati agenti blandamente basificanti quali formiato sodico o bicarbonato, aggiunti in più rate per innalzare gradualmente il pH del bagno portandolo a valori prossimi al punto isoelettrico.

A.3.2 Tintura

La tintura, come l'ingrasso, fa generalmente ricorso all'impiego di sostanze che in ambiente acquoso mostrano cariche negative. I coloranti sono molecole organiche di natura aromatica che possono in alcuni casi essere coordinate a nuclei metallici. Per differenziarli sono stati classificati in base alla loro reattività in :

- *Acidi*: sono coloranti anionici, così chiamati perché il gruppo reattivo è acido (contiene gruppi solfonici) e idrolizzandosi lascia la carica anionica sulla molecola. Hanno una buona penetrazione e danno colorazioni intense;
- *Basici*: sono molecole cationiche derivate da sali basici. Non penetrano bene la sezione;
- *Anfoteri*: coloranti il cui comportamento dipende dall'ambiente in cui vengono somministrati grazie alla disponibilità sulla molecola sia di gruppi amminici che solfonici.
- *Metallo-complessi*: presentano strutture complesse in cui 2 o più molecole di coloranti acidi circondano un nucleo metallico (generalmente rame, cromo o cobalto). La presenza del metallo permette di avere doppia carica sulla molecola e garantire alte resistenze alla luce e all'acqua sulla pelle finita.

La condotta della fase di tintura dipende dal tipo di colorante scelto; i più usati sono generalmente quelli acidi, mentre quelli basici vengono solitamente usati in rimonta, cioè per rafforzare il tono del colore precedentemente somministrato. La tintura con coloranti acidi prevede un primo bagno molto ristretto a temperatura ambiente in cui il colore penetra bene, dopodiché viene aggiunta acqua a 40-50°C e acido formico per fissare il colorante al collagene. Le dosi di colorante variano da un 1% ad un 7-8% per colorazioni attraverso l'intera sezione.

A.3.3 Ingrasso

La fase d'ingrasso provvede a modificare le caratteristiche fisiche della pelle rendendola più morbida, flessibile ed elastica. Gli ingrassi sono sostanze generalmente di derivazione

animale, vegetale ma anche sintetica. La peculiarità di queste sostanze sta nella loro capacità di infiltrarsi fra le fibre di collagene avvolgendole di un sottile strato di grasso che, oltre a lubrificarle, ne aumenta l'elasticità e la resistenza allo strappo. La presenza del grasso, inoltre, riduce gli spazi interstiziali interni alla pelle aumentandone l'idrofobicità e la resistenza al sudore. In casi particolari, infatti, l'impermeabilità della pelle viene garantita proprio grazie a particolari processi d'ingrasso. La caratterizzazione a livello fisico dipende essenzialmente dal tipo d'ingrasso e dalle modalità con cui viene condotta questa fase.

Gli ingrassi che vengono somministrati alla pelle non sono semplicemente acidi grassi ma subiscono modificazioni a livello molecolare per poter essere emulsionati in soluzione acquosa. La derivatizzazione solitamente consiste nell'aggiunta di gruppi solfonici attraverso trattamenti di solfitazione e solfonazione che vanno ad intaccare il doppio legame delle catene idrocarburiche. Le molecole risultanti in soluzione acquosa mostrano carattere anionico, perciò è necessario che la pelle non sia eccessivamente cationica altrimenti l'ingrasso non penetra la sezione e rimane in superficie.

A livello pratico il trattamento si prolunga per 2-3 ore, in cui l'ingrasso viene prima somministrato in un bagno a 50°C con agitazione meccanica sostenuta per facilitare la penetrazione, dopodiché viene fissato alla pelle aggiungendo acido formico che rende cationico il collagene e permette così l'interazione ionica con le molecole d'ingrasso.

A.3.4 Top finale

Questa fase non sempre viene effettuata poiché dipende soprattutto dai trattamenti successivi. Lo scopo del top, infatti, è quello di fissare sulla superficie del fiore uno strato d'ingrasso che faciliti il distacco della pelle dalle piastre calde usate nello stampaggio delle pelli. L'operazione consiste nell'aggiunta di grassi cationici ad un bagno analogo a quello d'ingrasso, solo per tempi minori poiché l'ingrasso non deve penetrare ma fissarsi in superficie. In alternativa si possono usare anche ingrassi anionici scarsamente emulsionabili e che tendono a rimanere più in superficie; la fissazione con acido formico garantisce la tenuta dello strato depositato.

A.4. Asciugatura

Dopo l'ingrasso le fasi dette "a umido" della concia sono terminate e iniziano quelle a "secco", ovvero senza più la necessità del bottale e di bagni di concia. La pelle per prima cosa viene privata il più possibile dell'umidità che ha trattenuto e per far questo sono necessari più passaggi per evitare una disidratazione repentina che, oltre ad essere molto difficoltosa, porterebbe ad una perdita di qualità della pelle. L'asciugatura della pelle consta di almeno 4 fasi principali:

- 1) sosta a cavalletto
- 2) messa a vento
- 3) sottovuoto
- 4) sosta a catena

Oltre a queste 4 possono essere effettuate anche operazioni supplementari come il rullo caldo e l'essiccazione alla termoplacca che s'inseriscono rispettivamente dopo la messa a vento e dopo il sottovuoto.

A.5. Rifinizione

La rifinizione è la fase precedente alla vendita dell'articolo e comprende svariati passaggi in cui si arricchisce la pelle di qualità estetiche poiché a livello fisico il cuoio è terminato e non sono previsti ulteriori trattamenti volti a modificare il derma.

Le pelli palissonate generalmente presentano difetti che possono derivare sia dal processo di concia che dalla pelle originaria; lo scopo della rifinizione è proprio quello di attenuare il più possibile le imperfezioni ed arricchire il fiore di effetti speciali che ne aumentino il valore. L'attenzione viene rivolta quindi a migliorare il tatto, livellare tutte le irregolarità di tintura e di superficie, conferire lucentezza e brillantezza, se ne protegge la superficie e impartire con precisione il colore voluto

A seconda dell'articolo finale sulla pelle vengono fissati film di polimeri, cere, caseine, pigmenti e coloranti. Come accennato, terminata la rifinizione le pelli subiscono un'ultima selezione prima di essere messe in commercio.

B. Descrizione impianto di depurazione Aquarno

Il Consorzio è stato fondato nel 1983 con lo scopo di risolvere il problema delle acque reflue all'interno del Distretto conciario toscano, ma già dal 1974 (cinque anni prima della emanazione della prima legge ambientale nazionale) l'impianto di trattamento era entrato in funzione, a causa dell'elevato potenziale inquinante delle acque reflue conciarie. Negli ultimi anni il Consorzio ha conosciuto una continua evoluzione sia strutturale che tecnologica con l'obiettivo di ridurre al minimo gli impatti ambientali e garantire un'elevata efficienza di depurazione. I risultati di queste attività si ritrovano espressi nella capacità di trattamento dell'impianto che ad oggi si aggira attorno ai 2 milioni di A.E. e 20 000 m³/gg di acque reflue miste urbane e industriali. L'elevata capacità di trattamento lo rende uno dei più grandi impianti di depurazione in Europa. In Tabella B.2 e Tabella B.3 sono riportate le principali caratteristiche.

Tabella B.1 Descrizione impianto

Numero imprese collegate	457		
Tipologie di imprese collegate	Spruzzi		
	Prodotti chimici		
	Calcinai e produzione pelli in wet-blue		
	Cuoifici		
	Ciclo conciario completo vegetale		
	Croste al vegetale		
	Ciclo conciario completo cromo e misto		
	Ciclo completo produzione pelli con pelo		
	Ciclo incompleto concia al vegetale		
	Ciclo conciario da wet-blue		
	Ciclo conciario dalla purga in poi		
	Lavorazioni sottoprodotti conceria		
	Lavorazioni Conto terzi		
	Scarnatrici		
Tipologia d'afflussi (civili/industriali) e quantità acque trattate (m ³ /anno):	Anno	Liquami Industriali	Liquami civili
	2001	3.840.732	2.003.163
	2002	3.934.083	2.077.673
	2003	3.938.566	2.673.622
	2004	3.594.852	1.942.776
	2005	3.913.310	2.590.546
	2006	3.991.820	2.740.797
	2007	3.701.562	2.349.992
	2008	3.847.147	2.483.943
	2009	3.556.857	2.652.267
	2010	4.123.243	3.340.820
	2011	3.921.154	2.535.933
	2012	3.982.902	2.813.781

Tabella B.2 Descrizione impianto e bacino utenze

Abitanti serviti (ab.eq.)	1.440.000 ab.eq.
Potenzialità da progetto (ab.eq.)	2.050.000 ab.eq.
Percentuale di abbattimento	COD >98%
	Azoto 90%

In Figura B.1 viene mostrata una vista dall'alto dell'impianto di depurazione.

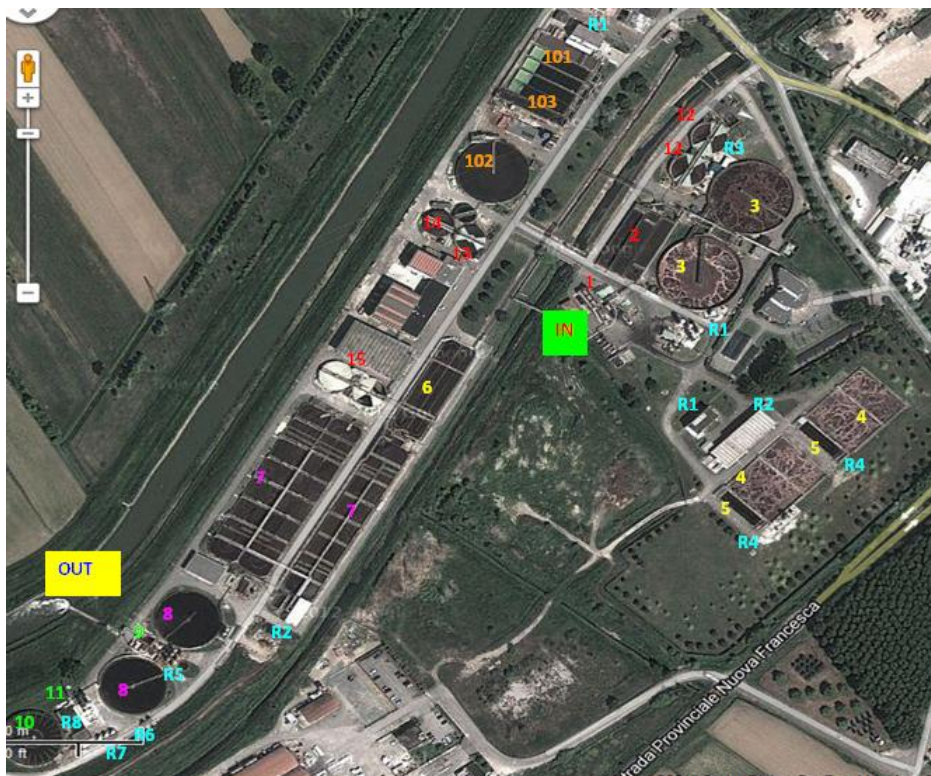


Figura B.1 Vista dall'alto dell'impianto di depurazione

In Tabella B.3 è riportata una descrizione dettagliata delle varie fasi del processo depurativo condotto dal Consorzio.

Tabella B.3 Legenda schema impianto

SETTORE REFLUI INDUSTRIALI		FLUSSI FANGHI	
1	Sollevamento iniziale	12	Stabilizzatore aerobico
2	Vasca di accumulo	13	Ispessitore prebiologico fanghi bio secondari
3	Eliminazione solfuri e preossidazione	14	Ispessitore prebiologico fanghi misti terziari
4	1° stadio ossidazione biologica	15	Ispessitori finali
5	Sedimentazione fanghi biologici primari	REATTIVI E APPARECCHIATURE AUSILIARIE	
6	Vasca denitrificazione	R1	Sili e generatore di Ossigeno puro
7	2° stadio ossidazione biologica	R2	Compressori aria
8	Sedimentazione fanghi biologici secondari	R3	Centrifughe concentrazione fanghi bio primari
9	Trattamento terziario: FENTON	R4	Pompe aspirazione & ricircolo fanghi
10	Vasca chiariflocculazione	R5	Sili Sali di Ferro
11	Vasca di clorazione	R6	Sili Acqua Ossigenata
SETTORE REFLUI CIVILI		R7	Sili Acido Cloridrico
101	Sedimentazione primaria	R8	Sili Idrossido di Calcio (calce)
102	Ossidazione biologica		
103	Sedimentazione secondaria		

Il Consorzio è un impianto di trattamento delle acque reflue urbane a prevalenza industriale e come tale tratta gli scarichi provenienti dai poli conciari e civili. Le acque reflue domestiche e industriali pervengono all'impianto separatamente grazie alla suddivisione della rete fognaria.

Le portate medie giornaliere in tempo asciutto sulla base delle quali è stato dimensionato l'impianto, sono $24650 \text{ m}^3/\text{g}$ per i liquami industriali e $5.350 \text{ m}^3/\text{g}$ per quelli civili; anche in caso di pioggia, però, la portata giornaliera non può superare quella massima dell'impianto pari a $36.000 \text{ m}^3/\text{g}$. Nel caso di pioggia consistente, appositi controlli di livello sul pozzo di ingresso del liquame, attivano tre coclee di sollevamento che deviano il surplus delle acque meteoriche in arrivo dalle fognature domestiche, nell'Antifosso dell'Usciana, un canale adiacente al depuratore.

All'interno dell'impianto sono distinguibili due linee principali di trattamento:

- Linea civile
- Linea industriale

Delle due è evidente, anche dai dati quantitativi, come la seconda sia la più rilevante in termini di ingombri, consumi e produzione sottoprodotti (fanghi di depurazione). Ai fini del progetto la linea civile è stata assunta trascurabile proprio in virtù dei ridotti flussi di fango prodotti rispetto alla linea industriale. L'impianto riceve gli scarti dalle concerie che adottano principalmente la concia al cromo o che acquistano pelli già conciate al cromo. Di conseguenza il refluo sarà caratterizzato da un'elevata concentrazione di Cr^{3+} tra i vari metalli presenti, oltre ai classici inquinanti derivanti da tutte le altre fasi di caratterizzazione delle pelli, come concianti minerali, coloranti, grassi derivatizzati con gruppi solfonici, correttori di pH come acido formico.

Attualmente l'intera produzione dei fanghi di supero del depuratore viene sottoposta ad un processo di pirosterizzazione per produrre essenzialmente filler e riempitivi per pavimentazioni stradali.

B.1. Linea Acque

Come sopraccennato internamente all'impianto di depurazione del Consorzio esistono due differenti linee di trattamento dei reflui urbani ciascuna delle quali rimane separata dall'inizio fino al trattamento finale chimico fisico.

B.1.1 Linea Acque Civili

Il trattamento dei reflui civili (o domestici) tratta matrici completamente differenti dalla linea industriale sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. Il processo depurativo si esplica in tre passaggi principali:

- 1) Sedimentazione primaria: in questa fase vengono allontanati il particolato e i detriti più grossolani.
- 2) Ossidazione biologica: vasca di ossidazione biologica da 7000m³ da dove viene diffuso ossigeno puro in modo tale da ottenere una depurazione approssimativa del refluo che prosegue verso una sedimentazione secondaria nella quale si separa il fango biologico prodotto in questa fase.
- 3) Sedimentazione secondaria: separazione del refluo parzialmente depurato dai fanghi biologici prodotti nello stadio di ossidazione. Il liquame in uscita dall'ossidazione passa attraverso 4 vasche rettangolari da 900m³ ciascuna e il liquido chiarificato parzialmente depurato può seguire due destini:
 - stadio di denitrificazione industriale;
 - stadio di clariflocculazione industriale.

B.1.2 Linea Acque Industriali

Fino al 1997 la depurazione dei liquami industriali in ingresso si sviluppava in tre fasi, ovvero pretrattamento chimico-fisico, trattamento biologico e trattamento chimico-fisico finale. Questa tecnologia, tuttavia, generava consistenti quantità di fanghi chimico-fisici e richiedeva ingenti consumi di prodotti chimici con conseguenti impatti sulle spese di gestione dell'impianto. Per questi motivi a partire dal 1997 sono stati avviati progetti di trasformazione delle tecnologie per il trattamento dei liquami raggiungendo nel 2002 l'obiettivo del "tutto biologico" in cui si possono individuare tre settori principali, il settore primario, il settore secondario e il settore terziario.

B.1.2.1. Settore primario

I reflui industriali che giungono all'impianto, per mezzo di 8 pompe centrifughe, vengono riuniti in una vasca di sollevamento prima di accedere al primo pretrattamento meccanico: la grigliatura.

1. GRIGLIATURA

La fase di grigliatura ha lo scopo di eliminare peli e particelle grossolane con dimensioni superiori ad 1,5 mm. Viene effettuata per mezzi di 3 rotosetacci a tamburo rotanti e autopulenti; il materiale separato, essendo molto umido, viene successivamente compattato mediante una coclea compattatrice che lo rende pressato e ne riduce l'umidità.

2. DISSABBIATURA

La sezione successiva di pretrattamento meccanico è la dissabbiatura, che, sfruttando la forza centrifuga di un moto vorticoso ottenuto all'interno di 2 cicloni conici, libera il liquame dal materiale pesante per precipitazione. I dissabbiatori sono vasche a fondo conico nelle quali viene generata una corrente vorticoso-elicoidale per mezzo di un flusso d'aria erogato in prossimità delle pareti. La portata gassosa genera una corrente ascensionale capace di mantenere il moto vorticoso all'interno della vasca e favorire la precipitazione dei particolati granulari più fini.

3. ELIMINAZIONE SOLFURI

A causa della varianza della composizione dei reflui industriali nell'arco della giornata, successivamente alla dissabbiatura i trattamenti sono diversificati in base alla fascia oraria.

Il liquame che giunge all'impianto nelle prime ore del giorno è caratterizzato da alte concentrazioni di solfuri (mediamente 130 mg/L), essendo proveniente dallo svuotamento dei calcinai (depilazione delle pelli), deve quindi subire un primo trattamento chimico volto a ridurre la concentrazione, prima di raggiungere il secondo omogeneizzatore, a cui, invece, i reflui delle ore successive arrivano direttamente.

Il primo omogeneizzatore è dimensionalmente analogo al secondo ed è costituito da una vasca del volume di circa 10000 m³, in cui si realizza l'ossidazione dei solfuri mediante il dosaggio di ossigeno puro gassoso. Questo trattamento è fondamentale poiché in condizioni di pH<9 i solfuri generano idrogeno solforato (H₂S) un gas che, oltre ad essere maleodorante, è anche estremamente tossico. Elevate concentrazioni di solfuro disciolto, del resto, potrebbero avere un effetto tossico anche nei confronti dei microrganismi del comparto biologico successivo. Il processo di abbattimento dei solfuri avviene tramite un'ossidazione diretta con ossigeno puro come ossidante; il pH>9 viene mantenuto dosando idrossido di sodio (NaOH) direttamente in fognatura al fine di trattenere i solfuri in fase disciolta eliminando le esalazioni anche lungo le condotte.

Una volta ossidata buona parte dei solfuri e controllato il loro tenore, si inizia a trasferire il liquame nel secondo omogeneizzatore, dove viene sottoposto ad un ulteriore dosaggio di O_2 , necessario a stabilizzarlo ed evitare lo sviluppo di maleodoranze anche nelle fasi successive.

4. PRE-OSSIDAZIONE

I liquami vengono sottoposti ad un trattamento di pre-ossidazione per iniziare ad acclimatare i microrganismi presenti nel refluo. La seconda vasca di omogeneizzazione è dotata, come quella adiacente, di attrezzature per la dissoluzione dell'ossigeno ed ha una volumetria di 10000 m^3 . Questa vasca può essere utilizzata sia come accumulo e rilancio di liquame ossigenato al primo stadio biologico, sia come una vera propria vasca "a fanghi attivi" dove si ha una iniziale biodegradazione degli inquinanti organici da parte di una biomassa che viene sviluppata e mantenuta grazie ai ricircoli provenienti dalle fasi successive di sedimentazione.

Al fine di permettere la diversificazione dei trattamenti a seguito della fase di dissabbiatura, nei differenti orari, le acque vengono convogliate, tramite apertura e chiusura automatica di paratoie poste sulle linee idrauliche, alle due vasche. Le linee sono inoltre dotate di una continua misurazione dei flussi e una campionatura delle acque, per permettere il monitoraggio della funzionalità dei processi in atto. L'ossigeno disciolto nei liquami industriali in queste due prime vasche è quasi completamente autoprodotta.

Sono infatti stati installati due nuovi sistemi di produzione dell'ossigeno gassoso a parziale sostituzione dell'ossigeno liquido precedentemente utilizzato che hanno una potenzialità complessiva da 60 ton/giorno.

5. OSSIDAZIONE BIOLOGICA PRIMARIA

I reflui dopo uscenti dal secondo omogeneizzatore proseguono verso il primo stadio di ossidazione biologica che avviene in 2 vasche da 15000 m^3 ciascuna, funzionanti in parallelo che dispongono di un tappeto di diffusori a microbolle alimentati da 4 compressori a portata variabile con i quali viene regolata la concentrazione di ossigeno disciolto in acqua.

In tali vasche la prolungata permanenza delle acque permette:

1. La degradazione di parte della sostanza organica in esse presente, ad opera di reazioni metaboliche proprie dei batteri che si trovano nei fanghi attivi;

2. La stabilizzazione di parte della fase organica dei solidi sospesi, riducendone così la quantità;
3. Infine l'ossidazione dell'azoto ammoniacale ad azoto nitrico, operazione necessaria in quanto la successiva denitrificazione è possibile solo se si parte da azoto in forma nitrica.

Nella fase di rimozione della componente organica, il carbonio viene in parte ossidato da batteri eterotrofi, che hanno, cioè, bisogno di sostanza organica già formata da utilizzare per il proprio metabolismo e da cui trarre l'energia per le funzioni vitali; come accettore di elettroni sfruttano i nitrati. Si tratta soprattutto di batteri anaerobi di diversi generi come *Zooglea*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*.

Il fenomeno può essere schematizzato in quattro fasi:

1. Contatto del substrato con il fango attivo dove sono contenuti i microrganismi interessati.
2. Demolizione catalitica extracellulare operata da enzimi idrolitici estromessi dai batteri nel mezzo circostante per suddividere le molecole complesse in composti più facilmente assorbibili, per essere poi metabolizzate all'interno della cellula.
3. Ossidazione biologica attraverso la respirazione cellulare con produzione di anidride carbonica e acqua; questo processo porta alla formazione di nuove cellule batteriche (anabolismo).
4. Ossidazione endogena che si può verificare solo nelle condizioni in cui i substrati esterni siano finiti o si trovino in concentrazioni limitanti. I batteri infatti iniziano a metabolizzare il materiale di riserva accumulato all'interno della cellula e, quando anche questo finisce, si verifica l'autossidazione e i batteri muoiono per respirazione endogena (catabolismo).

La rimozione dei composti azotati dai liquami viene effettuata allo scopo di evitare scarichi eccessivi di azoto ammoniacale, molto inquinante, nel corpo idrico ricevente. I processi che portano alla rimozione dei composti azotati comprendono la nitrificazione e la denitrificazione.

La nitrificazione, cioè l'ossidazione dell'azoto ammoniacale derivante dai composti azotati organici, avviene a carico di batteri aerobi chemioautotrofi, che utilizzano cioè come fonte di energia composti inorganici allo stato ridotto e la CO_2 come fonte di carbonio. Il

metabolismo di tali microrganismi si basa, infatti, sull'ossidazione dell'ammoniaca per la produzione di energia e sfrutta come accettore di elettroni l'ossigeno. Si individuano in particolare due generi di batteri:

- *Nitrosomonas* che trasforma lo ione ammonio in nitriti.
- *Nitrobacter* che trasforma i nitriti in nitrati.

I due stadi della reazione sono in serie tra loro, ma il primo è cineticamente limitante, perciò la velocità di nitrificazione dipende dall'attività dei soli *Nitrosomonas*.

6. SEDIMENTAZIONE FANGHI BIOLOGICI PRIMARI

Alle vasche di ossidazione succedono 2 vasche di sedimentazione biologica, aventi un volume di circa 1750 m³, nelle quali viene effettuata la separazione dei fanghi dalle acque, chiarificando le stesse. I fanghi prodotti vengono in parte riciclati e in parte costituiscono la corrente di supero che, data l'elevata diluizione (ca. 1% SS 105°C), subisce alcuni pretrattamenti di ispessimento e stabilizzazione prima di uscire dall'impianto.

B.1.2.2. Settore secondario

1. DENITRIFICAZIONE

Le acque chiarificate uscenti dal sedimentatore biologico primario passano per stramazzo ad una vasca di raccolta e di rilancio alla denitrificazione, operazione che avviene in 2 vasche di 4500 m³ ciascuna, funzionanti in parallelo, alimentate da 5 idrovore che sollevano il liquame proveniente da:

- sedimentazione biologica 1° stadio
- sedimentazione ossidazione civile
- ricircolo vasche di ossidazione 2° stadio
- sedimentazione biologica 2° stadio.
- ricircolo di centrifugato

Le due vasche sono attrezzate di agitatori meccanici che impediscono la sedimentazione del fango.

La denitrificazione, ovvero la riduzione dei nitrati ad azoto molecolare, ha luogo per mezzo di batteri chemioeterotrofi facoltativi con capacità di respirazione anaerobia dei nitrati. Questi organismi infatti, in assenza di ossigeno, ricavano l'energia necessaria per trasferire gli

elettroni dai substrati carboniosi ai nitrati, operazione che porta alla formazione di azoto molecolare, dal processo di ossidazione della sostanza organica.

Anche in questo caso intervengono due gruppi di batteri:

- Batteri nitrato riduttori che riducono i nitrati a nitriti: *Proteus*, *Aerobacter* e alcuni batteri filamentosi.
- Batteri denitrificanti veri e propri che riducono i nitriti ad azoto molecolare: *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*.

I processi che sono alla base della depurazione biologica avvengono ad opera di una comunità microbica selezionata. Sono proprio i substrati eterogenei e complessi a determinare in ogni impianto una situazione particolare di popolazione biologica e quindi l'ecosistema che si instaura non è mai esattamente ripetibile in altri impianti.

Ne deriva che variazioni dei fattori ambientali possono influenzare sia i processi metabolici che portano alla rimozione delle sostanze inquinanti, che la capacità bioflocculante dei microrganismi, ripercuotendosi sull'efficienza di depurazione.

I parametri che maggiormente influiscono sull'efficienza del processo sono la temperatura, l'ossigeno disciolto, il pH, la quantità di sali nutritivi, gli oligoelementi e la presenza di sostanze tossiche.

Naturalmente ogni singolo fattore può influenzare l'andamento del processo ma quello che più conta è la combinazione di questi. Si vengono così ad individuare dei campi piuttosto ristretti entro i quali l'ecosistema complessivo è capace di perseguire il suo scopo e al di là dei quali le colture microbiche muoiono. La complessità del sistema e la relativa fragilità richiede un costante ed attento controllo di tutte le variabili in questione, in modo da mantenere le condizioni del liquame all'interno dei limiti di tollerabilità richiesti dai microrganismi.

2. OSSIDAZIONE BIOLOGICA SECONDARIA

Dalle vasche di denitrificazione il liquame passa per caduta nella sezione di ossidazione biologica 2° stadio, costituita da 3 vasche da 10500 m³ funzionanti in parallelo. In tali vasche sono installati tappeti di diffusori a microbolle, alimentati da una rete di distribuzione dell'aria compressa, prodotta da 4 compressori a portata variabile. Le tre vasche sono dotate anche di agitatori meccanici che impediscono la sedimentazione del fango nei settori sprovvisti del tappeto di diffusione.

Lo scopo principale perseguito in questa sede è quello di un ulteriore abbattimento del COD. Il liquame in uscita dalle tre vasche viene in parte ricircolato alla denitrificazione ed in parte alimenta per caduta la sezione di sedimentazione biologica.

3. SEDIMENTAZIONE FANGHI BIOLOGICI SECONDARI

Il liquame uscente dalle vasche di ossidazione biologica viene ripartito in 2 vasche da 4000 m³ ciascuna funzionanti in parallelo. Un carro ponte imperniato al centro della vasca e munito di raschiatori e aspiratori per i fanghi ruota lentamente percorrendo l'intera circonferenza. Il refluo entra dal centro della vasca e fuoriesce chiarificato per stramazzo dai bordi della vasca. Il fango, invece, viene convogliato alla sezione di ispessimento e ricircolo.

B.1.2.3. Settore terziario

Il refluo chiarificato uscente per stramazzo dalle vasche di sedimentazione biologica secondaria, prosegue verso un ulteriore stadio di depurazione volto alla riduzione del COD e dei solidi sospesi residui. Il settore terziario consta di 3 fasi successive il cui fulcro è il primo stadio.

1. TRATTAMENTO TERZIARIO: FENTON

Il trattamento terziario consiste nel "Processo Fenton", ovvero un trattamento ossidativo catalizzato da sali inorganici di Fe²⁺. Il trattamento prevede l'utilizzo di acqua ossigenata come ossidante e cloruro ferroso come catalizzatore, in ambiente acido ottenuto dosando acido cloridrico. A valle del processo il pH viene riportato a valori di neutralità dosando calce. Il processo viene eseguito in una vasca da 8000m³ dove il refluo chiarificato dei due sedimentatori biologici secondari entra già miscelato sia con il liquame uscente dall'altra vasca che con i reattivi necessari al processo. Questi vengono dosati mediante sistemi automatizzati direttamente nel canale di convogliamento dei flussi uscenti dalle vasche di sedimentazione.

La vasca deve garantire un tempo di permanenza abbastanza lungo affinché le reazioni provvedano all'adeguato abbattimento del COD residuo. Prima di fuoriuscire da questa vasca viene dosata della calce per riportare alla neutralità il pH e favorire così il successivo processo di chiariflocculazione.

1. CHIARIFLOCCULAZIONE

Dopo la vasca Fenton il liquido stramazza dalla vasca nel sollevamento finale, in cui 4 pompe effettuano il trasferimento al coagulatore, una vasca tronco-conica del volume di 8000 m³ in cui si effettua la separazione tra fango e liquido chiarificato.

In questa fase viene aggiunto anche un polielettrolita per facilitare la coagulazione e la sedimentazione del fango che viene accumulato sul fondo della vasca da un carro ponte radiale ed estratto da 2 pompe che alimentano l'ispessitore prebiologico dedicato.

2. DISINFEZIONE ACQUE

Il liquido stramazza dall'alto in canalette radiali che alimentano l'ultimo stadio: la clorazione. La clorazione è costituita da 1 vasca da 700m³ a labirinto in cui si dosa ipoclorito di sodio per effettuare la disinfezione finale prima dello scarico in Usciana.

B.2. Linea fanghi

Ripercorrendo la linea acque sono individuabili 4 sorgenti principali di fanghi prevalentemente biologici:

1. Ossidazione biologica primaria industriale
2. Ossidazione biologica secondaria industriale
3. Trattamento terziario chimico-fisico
4. Ossidazione biologica civile

Di quelle sopraelencate, la fonte più insolita è sicuramente la terza a causa della stessa natura del trattamento; in realtà il fango del trattamento terziario non è completamente inorganico ma conserva ca. un 40% di sostanza organica derivante dai precedenti processi.

Di seguito in Figura B.2 è riportato lo schema completo dei flussi "netti" (esclusi i ricircoli) di fango interni ed in uscita al Consorzio.

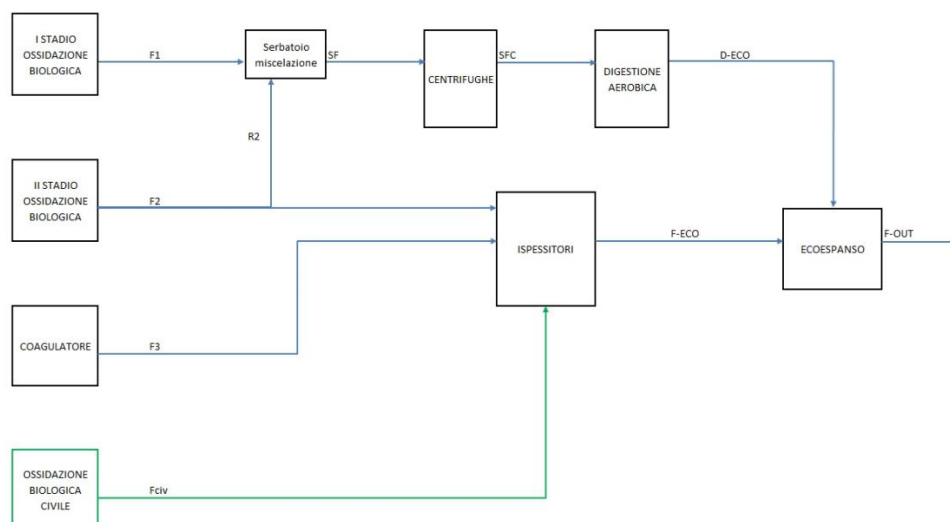


Figura B.2 Flussi dei fanghi internamente all'impianto

B.2.1 Fanghi ossidazione biologica primaria industriale

1. ESTRAZIONE E RICIRCOLO FANGHI

Una buona porzione dei fanghi prodotti nelle vasche di ossidazione biologica primaria vengono riciclati nelle stesse vasche e nel secondo omogeneizzatore, al fine di mantenere costante ed elevata la quantità di fanghi sospesi nelle medesime.

La parte di fango in eccesso costituisce il fango di supero (F1) che viene inviato a stadi di sedimentazione e stabilizzazione aerobica.

2. ISPESSIMENTO FANGHI BIOLOGICI

I fanghi di supero derivanti dalla sedimentazione biologica primaria vengono ispessiti per mezzo di centrifughe capaci di portare il contenuto di solidi sospesi dall'1% al 6% in modo rapido. I fanghi così ottenuti (SFC) vengono avviati al processo di stabilizzazione aerobica successivo, con il quale il fango viene ridotto in volume e concentrato.

3. STABILIZZAZIONE AEROBICA FANGHI BIOLOGICI

I fanghi centrifugati accedono a 2 vasche circolari da 2800m³ dove, viene innescato e mantenuto il processo di stabilizzazione aerobica termofilo (ca. 60°C). La temperatura viene grossomodo automantenuta dal processo ossidativo biologico interno anche se durante l'inverno il controllo della temperatura presenta alcune criticità. Prima di accedere alla stabilizzazione il fango viene preriscaldato utilizzando lo stesso fango caldo uscente dalle vasche. Il tempo di permanenza è di 8-10gg e il fango uscente viene convogliato ad uno stadio intermedio di miscelazione con gli altri fanghi ispessiti.

B.2.2 Fanghi ossidazione biologica secondaria industriale

1. ESTRAZIONE E RICIRCOLO FANGHI

Il carro ponte radiale con sistema di aspirazione dei fanghi provvede al recupero degli stessi dal fondo della vasca. Parte del fango viene ricircolato, dopo un dosaggio di soluzione idroalcolica, alla sezione di denitrificazione, mentre il rimanente viene trasferito tramite due pompe sommerse agli ispessitori prebiologici (F2) ed in parte alla sezione di centrifugazione (R2).

2. ISPESSIMENTO FANGHI BIOLOGICI

Gli ispessitori prebiologici sono 2 vasche circolari da 1150m³ ciascuna. Il fango proveniente dalla sedimentazione biologica secondaria occupa una sola vasca, mentre l'altra è destinata all'ispessimento dei fanghi provenienti dal coagulatore.

Dopo una prima fase di ispessimento il fango biologico secondario viene miscelato con il fango terziario ispessito uscente dal secondo ispessitore prebiologico (D-ECO).

La miscelazione avviene in 1 vasca da 2800m³, da qui il fango viene pompato verso i successivi trattamenti di stabilizzazione e "valorizzazione energetica".

B.2.3 Fanghi terziari industriali

Analogamente ai fanghi derivanti dalla sedimentazione biologica secondaria, i fanghi misti (organici-inorganici) derivanti dal processo di chiari flocculazione (F3), subiscono un ispessimento primario prima di essere miscelati ai fanghi biologici (D-ECO)

Questa corrente di fango viene ricircolata solo in minima parte nel secondo stadio biologico al fine di facilitare la successiva sedimentazione, ma il ruolo bio-depurativo è ovviamente marginale e legato semplicemente all'adsorbimento superficiale di sostanze sospese.

B.2.4 Fanghi biologici civili

I fanghi di ossidazione biologica civile sono in massima parte ricircolati (rapporto ricircolo ca. 100/1) nello stesso stadio di generazione oppure nel secondo stadio di ossidazione biologica industriale. La corrente di supero (Fciv), invece, viene riunita con i fanghi della sedimentazione primaria civile e inviata al medesimo ispessitore dei fanghi secondari biologici industriali.

B.3. Caratterizzazione fanghi dell'impianto

Di seguito in Tabella B.4 vengono riassunti le principali portate e composizioni dei fanghi dell'impianto riferiti all'anno 2012. Viene evidenziato in grassetto il tipo di fango che poi è stato preso in esame per lo svolgimento del presente lavoro di tesi.

Tabella B.4 Portate e composizioni dei fanghi dell'impianto riferiti all'anno 2012

DESCRIZIONE	Qv (m ³ /y)	TSS (%)	VSS (%)	U.R. (%)
PORTATA REFLUI INDUSTRIALI INGRESSO	3.982.902	-	-	-
PORTATA REFLUI CIVILI IN INGRESSO	2.813.781	-	-	-
PORTATA TOTALE USCITA IMPIANTO	7.208.157	-	-	-
1° stadio Ossidazione Biologica	4.863.115	0,9	74	99,1
Fanghi Supero 1° Stadio Ossidazione Biologica	907.581	1,1	74	98,9
Fango supero 2° stadio Ossidazione Biologica	161.687	1,7	70	98,3
Fango Alimentazione Centrifughe	1.069.159	1,1	74	98,9
Fango Centrifugato	100.800	5,8	71	94,2
Digestato Aerobico a Ispessimento	97.203	5,2	67	94,8
2° stadio Ossidazione Biologica	4.875.287	1,2	70	98,8
Fango supero 2° stadio Ossidazione Biologica	605.539	1,7	71	98,3
Coagulatore	6.871.994	0,1	40	99,9
Fango Terziario chimico-fisico a ispessimento Pre-bio	162.889	2,2	40	97,8
Fango supero Ossidazione Civile	40.189	1,0	78	99,0
Mix Fanghi Ispessiti, 2° Ox-Bio e 3° Chim-Fis.	332.148	3,1	64	96,9
Fanghi in ingresso ad ECOESPANSO	435.514	3,5	62	96,5

Le uniche fonti di fango utili ai fini del progetto sono da ricercare nella linea di trattamento industriale, quindi per una corretta valutazione della rilevanza di ciascun stadio sulla produzione di fanghi dell'impianto, è opportuno prendere in considerazione le portate annue di fango secco ed il relativo contenuto di sostanza organica. In Tabella B.5 vengono riassunti i valori delle portate annue di fango secco prodotte in ciascuno stadio della depurazione dei reflui industriali, riconosciuti come unico settore d'interesse.

Tabella B.5 Portate annue di fango secco prodotte in ogni stadio

ANNO	1° stadio Ox-Bio t/y	2° stadio Ox-Bio t/y	Tratt. Terziario t/y	TOT t/y	1° stadio Ox-Bio %	2° stadio Ox-Bio %	Tratt. Terziario %
2010	17.221	8.914	4.830	30.965	56%	29%	16%
2011	15.945	9.574	3.654	29.173	55%	33%	13%
2012	22.808	10.277	3.576	36.661	62%	28%	10%
2013	18.173	10.697	3.609	32.479	56%	33%	11%

La Tabella B.5 evidenzia maggiormente come i due settori biologici industriali dell'impianto rivestano il ruolo principale in termini di produzione fanghi mentre il terziario, seppur significativo, riveste un ruolo più marginale.

Ciò che rende i fanghi terziari trascurabili e inutilizzabili per il progetto è la loro composizione che, a causa della relativa provenienza, è piuttosto povera in sostanza organica soprattutto rispetto alle altre due matrici.

Di seguito in Tabella B.6 sono riassunte le composizioni dei vari flussi in termini di solidi volatili, il parametro più rappresentativo del contenuto di sostanza organica.

Tabella B.6 Percentuale della sostanza organica, espressa come solidi volatili, in ogni fase dell'impianto

ANNO	VS%		
	1° stadio Ox-Bio	2° stadio Ox-Bio	Tratt. Terziario
2010	74	70	40
2011	74	67	41
2012	70	70	40
2013	72	71	40

Visto l'orientamento del recupero di energia a prediligere la digestione anaerobica, è evidente come un fango con un basso contenuto di sostanza organica ed un elevato tenore di sali inorganici (soprattutto ferro, dovuto al trattamento "Fenton+chiariflocculazione"), non solo non sia indicato come matrice di alimentazione, ma al tempo stesso rischierebbe di compromettere l'intero processo di digestione a causa dell'effetto inibente degli stessi sali. L'arricchimento in materiale inorganico non è certo promettente ai fini delle potenzialità metanigene di un substrato in fase di digestione anaerobica; questo "peggioramento" delle caratteristiche di "digeribilità anaerobica" è dovuto non solo all'abbassamento della percentuale di sostanze nutritive e di carbonio organico potenzialmente trasformabile in metano, ma anche agli effetti inibitori/tossici dei metalli aggiunti nei confronti dei microrganismi responsabili della fermentazione. Ecco quindi le motivazioni che sono dietro all'esclusione della corrente di fanghi terziari e biologici civili dall'ambito progettuale che prenderà in considerazione esclusivamente le correnti di fango biologico derivante dal primo e dal secondo stadio di ossidazione industriale.

Inoltre analizzando le correnti di fango a disposizione all'interno dell'impianto è apparso evidente che i fanghi biologici di supero tal quali fossero troppo diluiti per poter essere

impiegati direttamente come matrice di alimentazione del processo di digestione, quindi maggiori attenzioni sono state quindi rivolte ai flussi ispessiti interni all'impianto.

B.4. Analisi dati storici qualitativi

I fanghi prodotti dalla depurazione di reflui prevalentemente industriali conciari, sono soggetti a variazioni quali-quantitative che, se non razionalizzate ed inquadrare nel tessuto produttivo, rischierebbero di fuorviare o perlomeno falsare i risultati dell'intero progetto. Ecco quindi il motivo per cui si deve porre l'attenzione anche all'analisi storica dei dati a disposizione, per cercare di ricostruire lo scenario complessivo dal processo conciario (Allegato A) a quello depurativo, non trascurando le produttività e le ciclicità annuali/stagionali.

Proprio le variazioni periodiche delle diverse produzioni del settore conciario, legate essenzialmente al mondo della moda e dell'abbigliamento, hanno le relative ripercussioni sulle quantità e qualità delle acque alimentate al depuratore. In sostanza durante il periodo invernale le concerie producono pellami per produzioni estive mentre in estate avviene l'opposto; le ripercussioni a livello di contaminazione idrica sono riscontrabili essenzialmente nei quantitativi di prodotti impiegati che, per la produzione invernale (periodo estivo), sono solitamente maggiori a causa del maggiore spessore del pellame conciato. Il legame fra la produttività del distretto conciario ed i depuratori è così stretto che i parametri di controllo degli impianti, come le portate di reflui trattate ed i fanghi prodotti, sono spesso utilizzati come indicatori della situazione economica distrettuale.

È necessario quindi andare a prendere in considerazione l'analisi quali-quantitativa della tipologia di fango di interesse, ovvero i fanghi biologici primari, cioè i fanghi uscenti dalle centrifughe con un contenuto medio di sostanza secca pari al 5-6%. Questa corrente è la più concentrata presente in impianto sia da un punto di vista dei solidi totali che della sostanza organica. Il trattamento di "ispessimento dinamico" provvede anche ad un parziale lisi meccanica delle pareti cellulari del fango attivo e questa condizione risulta essere particolarmente favorevole ai fini del progetto, dal momento che uno degli stadi più lenti della digestione anaerobica è proprio la rottura delle membrane cellulari.

B.4.1 Portata del fango

Da Figura B.3 è possibile notare come ogni anno vi siano due periodi di minor produzione che corrispondono ai mesi di agosto e gennaio.

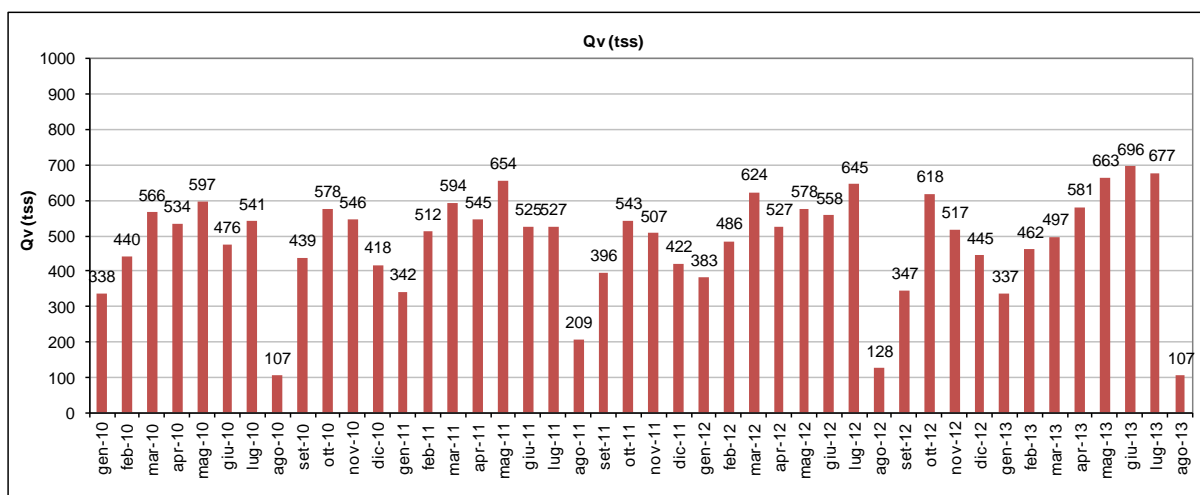


Figura B.3 Andamento produzione del fango in termini di tonnellate di sostanza secca dal 2010 al 2013

Il primo corrisponde al mese di “fermo impianto”, frutto di un accordo con le aziende conciarie che proprio in agosto sfruttano le ferie maturate nell’arco dell’anno lavorativo per permettere al Consorzio Aquarno di effettuare le manutenzioni più importanti che richiedono anche lo svuotamento di alcune vasche. Nel mese di gennaio, invece, l’impianto è in fase di ripresa dell’attività dopo un periodo di “semi-fermata” corrispondente alle festività natalizie e di inizio anno. In questo arco temporale le acque industriali in ingresso sono ridotte anche se, rispetto al mese di agosto la produzione rimane sempre sostenuta.

B.4.2 Solidi sospesi totali (TSS) e volatili (VSS)

Questo tipo di caratterizzazione del fango è la più significativa ai fini del progetto dal momento che fornisce le indicazioni sul contenuto di sostanza secca e la relativa percentuale fruibile per l’alimentazione dei microrganismi. Questa frazione è rappresentata dal contenuto dei solidi sospesi volatili assimilabili al contenuto di sostanza organica del fango (Figura B.4).

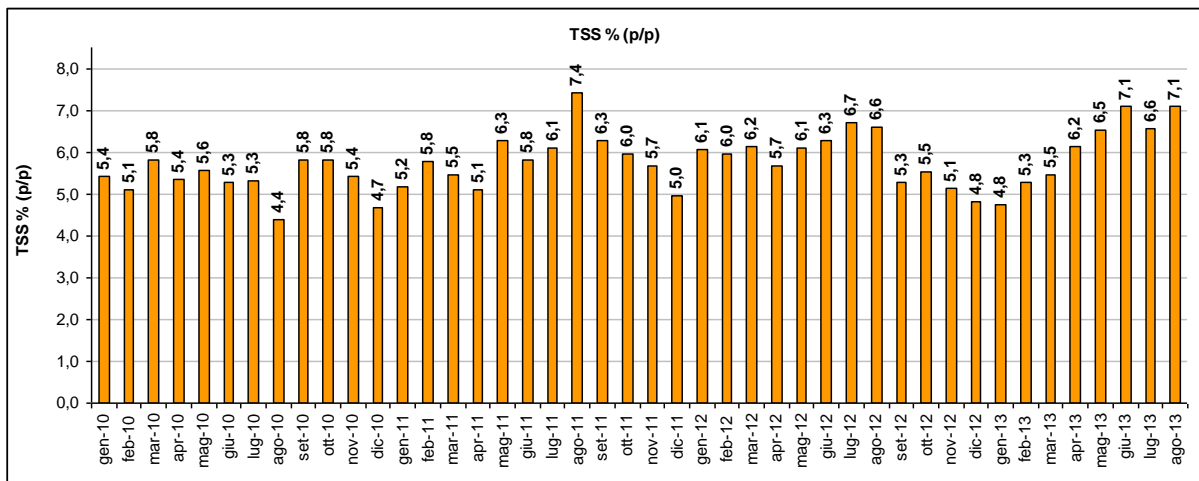


Figura B.4 Contenuto dei TSS nel fango nel periodo 2010-2013

Osservando l'andamento del contenuto di solidi del fango SFC nel corso dei tre anni è possibile notare una certa regolarità della percentuale massiva di sostanza secca. Curiosi sono gli andamenti discordanti dei periodi di minima produzione dei fanghi che rappresentano, fra l'altro, i limiti massimo ed inferiore dell'intervallo di concentrazione dei fanghi. Le differenze di andamento sono imputabili essenzialmente a diverse scelte operative interne durante il periodo di fermo impianto.

La %VSS (Figura B.5) è assimilabile ad un indice di qualità del fango, dato che un'elevata percentuale di questi è indicativi di un fango ad elevata frazione organica. Il fango quindi possiede buone potenzialità per la digestione anaerobica.

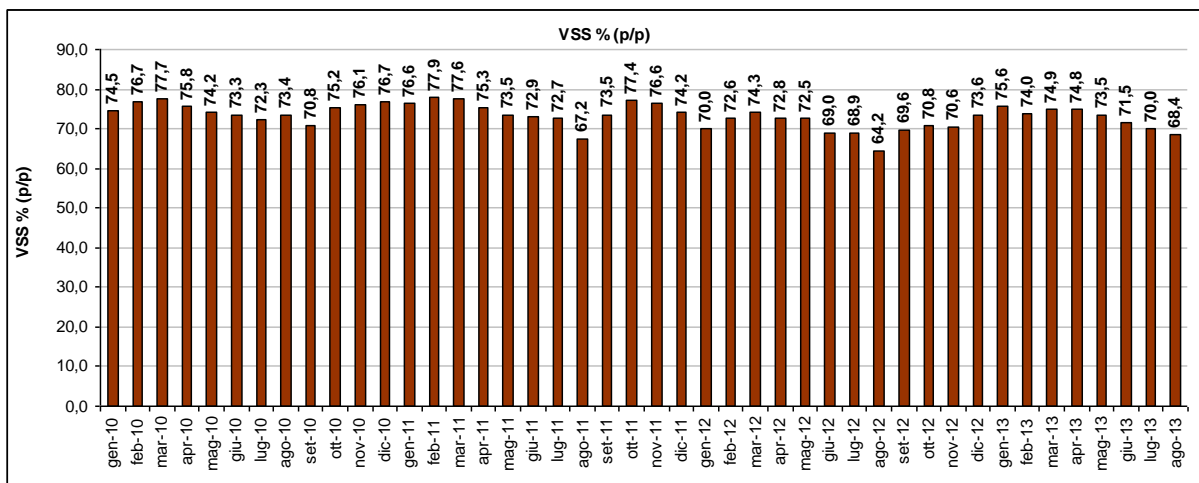


Figura B.5 Contenuto dei VSS del fango in percentuale sulla sostanza secca riferita al periodo 2010-2013

B.4.3 pH

Il pH è un parametro di utilità soprattutto interna che fornisce un'indicazione rapida della qualità del processo depurativo. Come è facile immaginare deviazioni eccessive dalla

neutralità sono chiari sintomi di un'anomalia e sofferenza del sistema biologico attivo. Fluttuazioni di pochi punti decimali sono ben tollerabili ed il sistema biologico primario riesce a sopportare anche stress piuttosto prolungati senza essere compromesso. Per quanto riguarda le periodicità e gli andamenti caratteristici di questo parametro è interessante notare come in inverno il pH è solitamente più basso del periodo estivo, questo probabilmente è dovuto alla differenza di temperatura che in inverno, essendo più bassa, aumenta la solubilità dell'anidride carbonica prodotta dai microrganismi acidificando leggermente il fango rispetto al periodo estivo.

Il pH comunque non presenta criticità degne di osservazione o che ne compromettano l'impiego diretto nella digestione anaerobica (Figura B.6).

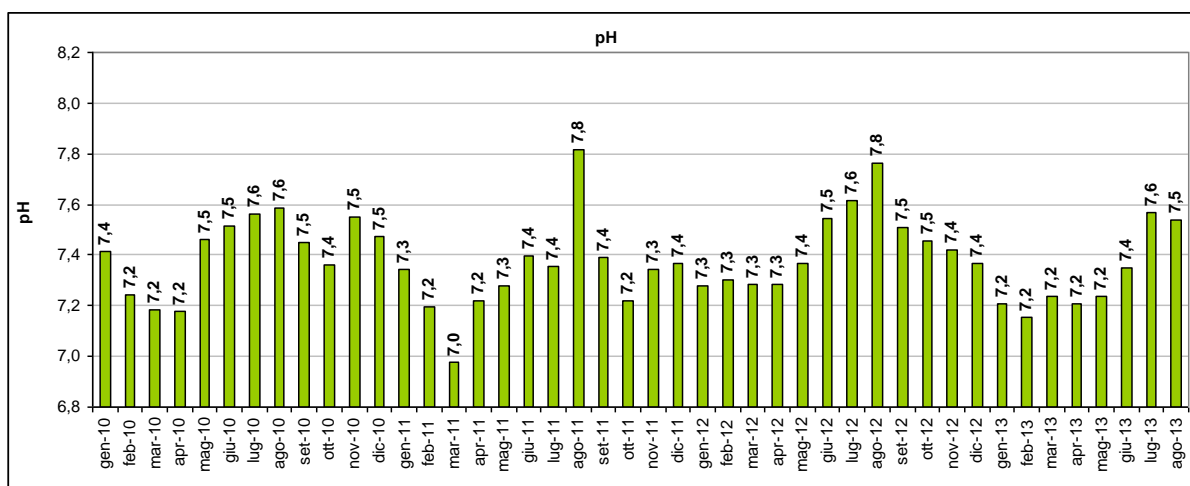


Figura B.6 Andamento del pH nel periodo 2010 – 2013

B.4.4 $sCOD$, $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$

Tutti questi parametri analitici rappresentano il contenuto di sostanze nutritive direttamente fruibili nel fango e sono tenute sotto stretto controllo proprio perché il fango viene sottoposto ad uno stadio di stabilizzazione aerobica in cui una flora batterica provvede alla parziale degradazione della sostanza organica presente. La frazione solubile del COD è costituita essenzialmente da sostanze organiche come le EPS (Extracellular Polymeric Substances) di cui fanno parte proteine e polimeri biologici facilmente degradabili dai microrganismi.

Come si evince non vi è una fenomenologia caratteristica con una periodicità verificata anche da altri parametri. L'utilità del $sCOD$ (Figura B.7) nell'ambito sperimentale del progetto è legata anche ai valori del corrispettivo parametro totale ($tCOD$) assimilabile al contenuto di sostanze degradabili e nutrienti a disposizione nella matrice. Un elevato rapporto

sCOD/tCOD indica una biomassa potenzialmente facile da digerire rispetto ad una con un rapporto basso.

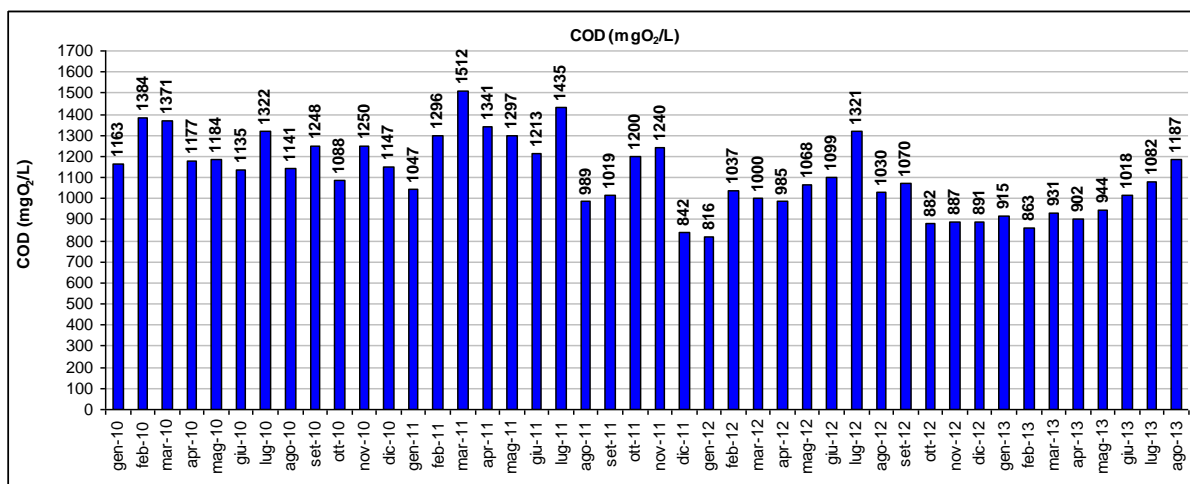


Figura B.7. Soluble Chemical Oxygen Demand del fango SFC per il periodo 2010-2013

I valori questo parametro per il fango non è particolarmente alto, soprattutto se si tiene in considerazione l'effetto meccanico della centrifugazione sulle pareti cellulari. Proprio da queste considerazioni hanno preso la mossa le attività di ricerca di pretrattamenti in grado di aumentare la digeribilità di un fango che, sulla base di esperienze pregresse, è noto avere un rapporto medio sCOD/tCOD pari a 0.02 (2%).

L'azoto ammoniacale ed il contenuto di fosforo come fosfati sono altri due indicatori del contenuto di nutrienti presenti in soluzione. Questi come il sCOD vengono tutti aumentati dalla centrifugazione che con lo stress meccanico generato provvede alla parziale lisi cellulare e all'aumento delle EPS.

Il contenuto di azoto ammoniacale (Figura B.8) in è strettamente connesso con la fase di nitrificazione dello stadio di ossidazione biologica primaria. È possibile notare come questo abbia dei minimi nel periodo di semi-fermata dell'impianto mentre i massimi si trovano in corrispondenza della fermata dell'impianto e di periodi critici da un punto di vista produttivo conciaro o gestionale del processo depurativo.

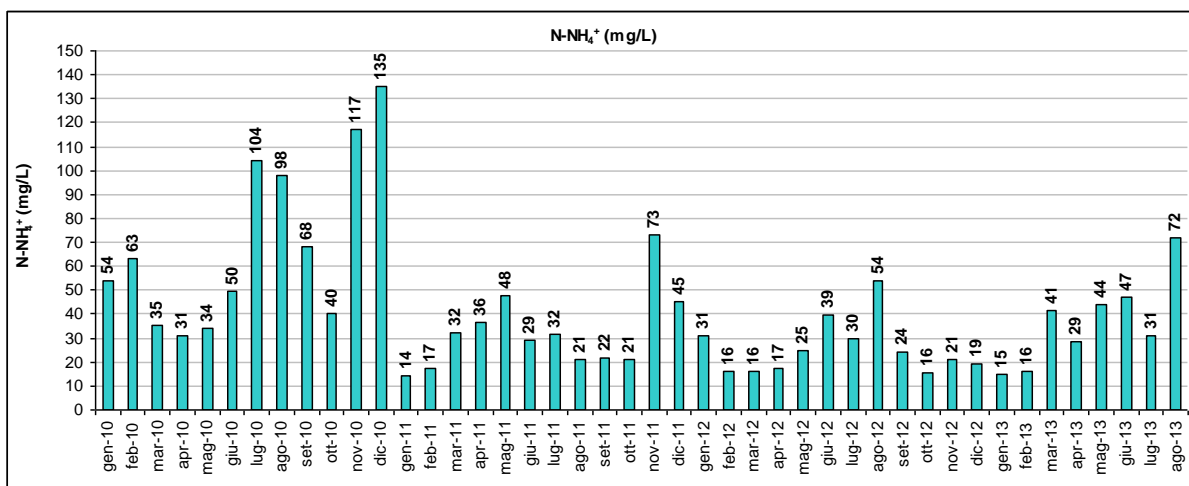


Figura B.8 Contenuto di Azoto Ammoniacale nel fango nel periodo 2010-2013

Il contenuto di fosforo (Figura B.9) come gli altri parametri di questa sezione fornisce utili indicazioni relativamente alla quantità di sostanze nutritive presenti in soluzione. Per quanto riguarda l'analisi degli andamenti e delle fluttuazioni di questo parametro è possibile notare come in corrispondenza dei mesi invernali di transizione vi sia una riduzione significativa del contenuto di fosforo che tende ad aumentare fino a raggiungere periodicamente i suoi valori massimi nei mesi di maggio-giugno.

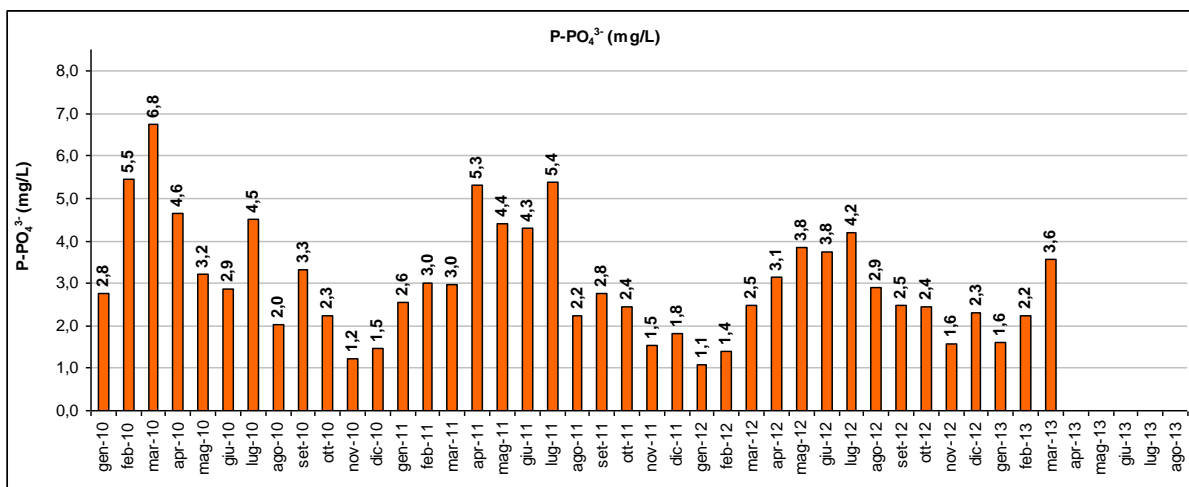


Figura B.9 Contenuto di Fosforo come ione fosfato nel fango nel periodo 2010-2013

B.4.5 S²⁻

Lo ione solfuro è associabile agli effetti maleodoranti e tossici della sua forma acida gassosa (acido solfidrico) ma, ad alte concentrazioni, è anche un inibitore dei processi biologici. La sua presenza nei fanghi conciarati è assolutamente imputabile alla fase di calcinazione-depilazione delle pelli, in cui tutt'oggi si fa ricorso direttamente al solfuro di sodio come agente riducente per il legame disolfuro della cistina presente nella cheratina, costituente

principale dei peli animali. Negli ultimi anni, però, le tendenze produttive si sono orientate verso un processo conciario “ridotto” ovvero a partire dallo stadio “wet-blue”, lavorando quindi pelli già depilate e conciate al cromo. Le realtà industriali che ancora praticano il ciclo completo a partire dalle pelli in pelo sono ormai una minoranza e questo è riscontrabile anche dal basso tenore di solfuro nei fanghi risultanti.

Da un punto di vista processuale la maggior parte di questa forma ridotta dello zolfo viene ossidata, prima nei due passaggi di preossidazione e successivamente nel primo stadio di ossidazione biologica. I contenuti nel fango, come si può notare da Figura B.10, sono effettivamente molto contenuti.

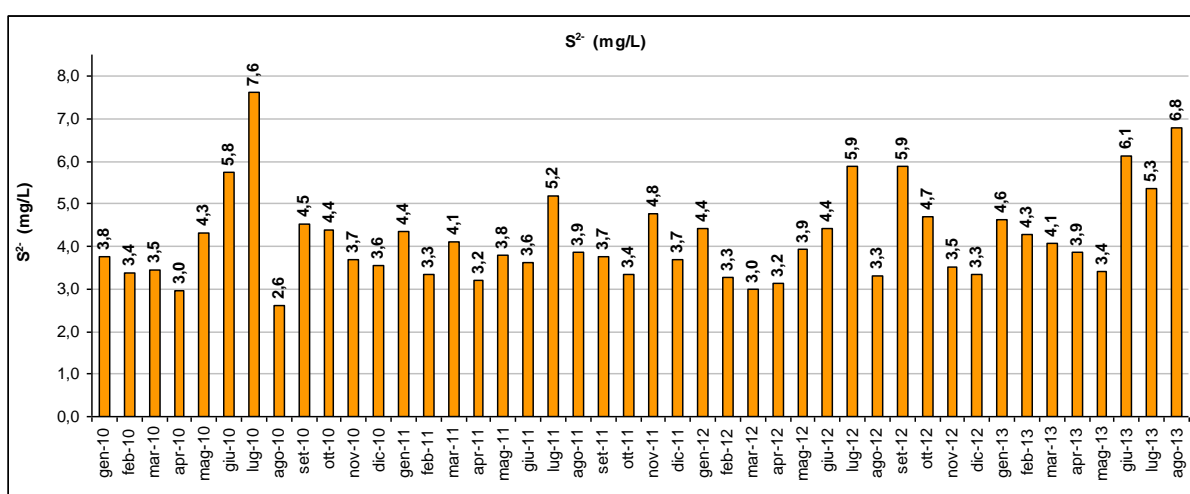


Figura B.10 Contenuto di ione solfuro nel fango SFC nel periodo 2010-2013

Il contenuto di solfuri nel fango di partenza è molto rilevante per l’attività sperimentale del progetto poiché, in fase di digestione anaerobica, è noto come i solfati presenti nella matrice vengano ridotti proprio a solfuri con formazione di acido solfidrico e conseguenti problemi di maleodoranze e tossicità. Una corrente fangosa in ingresso già ricca di questa specie chimica, quindi, non solo è inibente per il processo ma aggrava una problematica intrinseca della stessa digestione anaerobica.

Andando quindi ad analizzare la variabilità del contenuto di solfuri nel fango durante il periodo di riferimento spicca subito come nei mesi estivi la loro concentrazione aumenti sempre e raggiunga i picchi di massimo attorno al mese di luglio. La fenomenologia è spiegabile come una conseguenza dell’aumento della temperatura dei liquami di partenza e la riduzione dell’ossigeno disciolto con ripercussioni sull’ossidazione completa del solfuro nelle fasi ossidative precedenti alla centrifugazione.

C. Descrizione impianto di depurazione Cuoidepur

L'impianto è stato costruito a partire dal 1980 e ampliato nel corso degli anni, raggiungendo una capacità depurativa (di progetto) pari a circa 900.000 a.e., per far fronte all'aumento delle concerie, della portata degli scarichi civili e per rispettare i limiti imposti dalla normativa, riguardanti anche le emissioni in atmosfera. L'impianto è arrivato a trattare fino a circa 1.600.000 m³/anno di reflui industriali provenienti da circa 110 aziende e 1.400.000 m³/anno di acque reflue civili.

Le acque industriali presentano tipicamente un elevato carico di sostanza organica e azoto di natura prevalentemente proteica, in gran parte dovuto al consistente contenuto di solidi sospesi presenti. Dal servizio di depurazione effettuato si ottiene una relativamente elevata produzione specifica di fango, circa 50÷60 kg per metro cubo d'acqua industriale, dovuta alla particolare tipologia delle aziende utenti.

La maggior parte delle aziende conciarie associate attua la concia delle pelli per la produzione di cuoio da suola utilizzando la cosiddetta concia "al vegetale" o concia organica, risultando invece una minoranza (20% ca.) quelle che attuano lavorazioni di concia al cromo. Il processo di concia del pellame al vegetale, al contrario della concia con prodotti minerali, tipo sali di cromo, alluminio, etc., utilizza sostanze organiche naturali di origine vegetale, generalmente denominate "tannini" (composti polifenolici idrolizzabili e/o condensati), estratti dalla corteccia di diverse specie arboree (castagno, mimosa, *quebracho* rosso, ecc.).

Per la produzione di cuoio da suola viene utilizzata, come materia prima, la parte centrale della pelle bovina (groppone) più spessa e ricca di peli, pertanto i reflui di lavorazione contengono, un maggiore quantitativo di solidi (maggior scarto delle pelli), con una superiore percentuale di sostanza organica di origine proteica, rispetto a quelli derivanti da altre tipologie conciarie sviluppate negli altri poli industriali.

C.1. Linea acque

Le specifiche peculiarità e la relativa complessità, dal punto di vista chimico, delle acque reflue conciarie del distretto (Tabella C.1), ha portato nel tempo all'implementazione di mirati trattamenti chimico-fisici e biologici.

Tabella C.1. Concentrazioni medie dei principali parametri chimico-fisici determinati nel refluo industriale in ingresso all'impianto (periodo 2010 – 2012)

Parametro	Media	Dev. St.
pH	7,8	0,9
COD tot (mg/L)	11.400	2.100
COD sol (mg /L)	5.440	970
SST (mg/L)	4.670	1.900
N-NH₄⁺ (mg/L)	320	65
Tannini TQ (mg/L)	650	125
Tannini filtrato (mg/L)	490	102
P-Tot (mg/L)	15	10
Solfuri (mg/L)	175	60
Solfati (mg/L)	2.420	490
Cloruri (mg/L)	7.400	1.450
Cr Totale (mg/L)	51	27

Il refluo industriale è caratterizzato dalla presenza di tannini naturali (idrolizzabili o condensati), ma anche di tipo sintetico e di altri sottoprodotti tipici di queste lavorazioni. La presenza di questi composti risulta importante nel determinare e condizionare le rese del processo biologico in relazione al loro forte carattere di biorefrattarietà e d'inibizione per la componente microbica nitrificante. In particolare i tannini sintetici (polimeri aromatici solfonati), sfuggono ai trattamenti primari e in parte ai secondari, risultando inibenti sui microrganismi a vari livelli.

Un altro parametro, tra gli altri, da tenere in considerazione, è rappresentato dal carico di cloruri e tutto ciò che contempla il livello di salinità. L'alto contenuto è insito già dalla metodologia tradizionale di conservazione e del rinverdimento.

Un discorso a parte deve essere fatto sui solfuri, che oltre a provenire direttamente dal processo industriale, in particolare dalle fasi di depilazione (ove si impiega solitamente solfuro di sodio in bagni basici previa aggiunta di calce idrata), tendono a formarsi per riduzione dei solfati qualora si presentino condizioni fortemente anossiche o anaerobiche, dove l'assenza di accettori di elettroni alternativi, favorisce lo sviluppo di una comunità microbica solfatoriduttrice.

Lo schema di flusso della configurazione dell'impianto è riportato in Figura C.1.

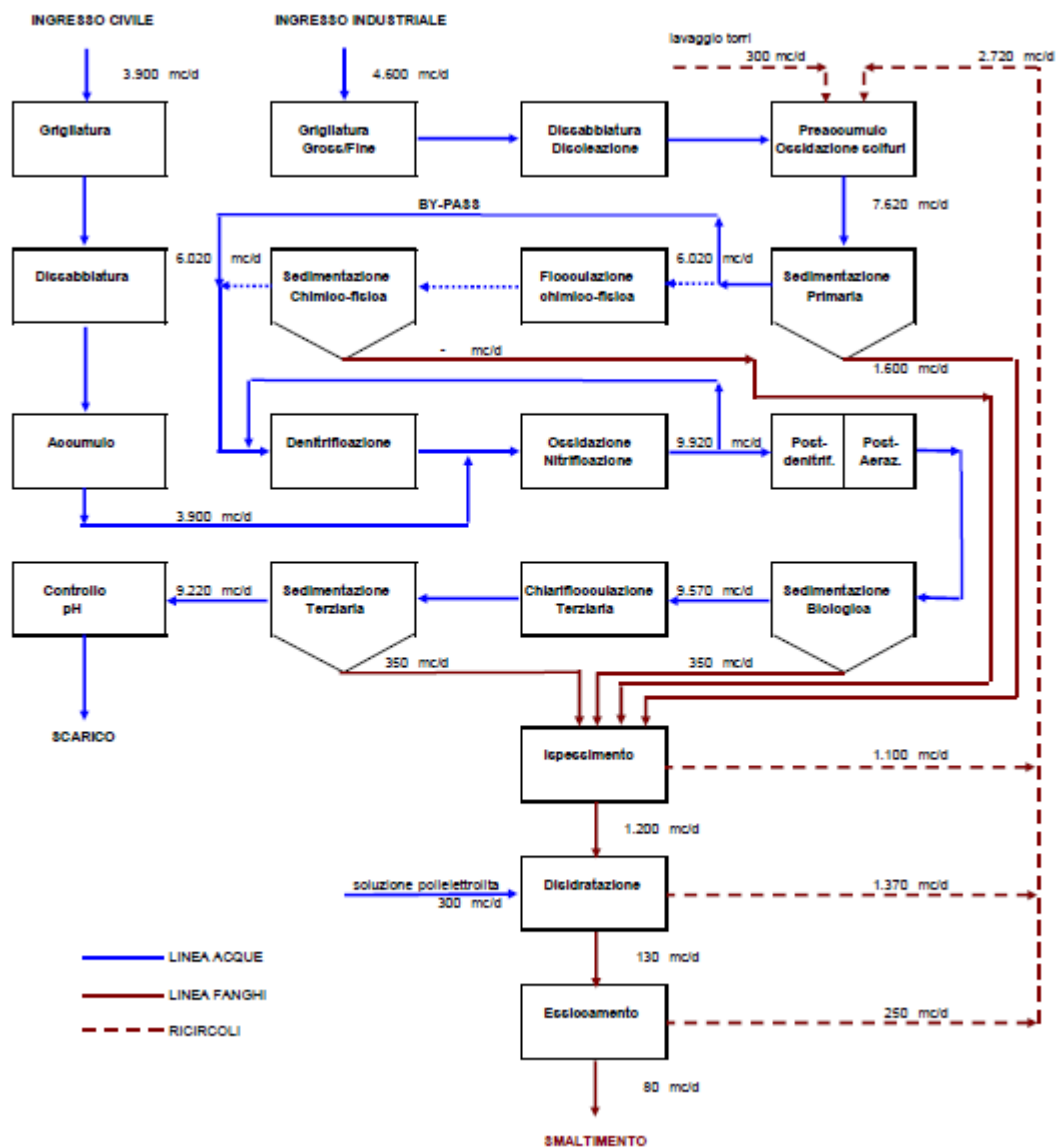


Figura C.1 Schema di flusso della configurazione dell'impianto con indicati i valori di portata di tempo asciutto in uscita da ciascuna di trattamento.

C.1.1 Pretrattamenti e trattamenti primari

Le fasi iniziali della filiera di trattamento dei reflui conciarci, successivi ai pretrattamenti di tipo classico, sono mirati a due fondamentali obiettivi: la rimozione dei solidi sospesi, ed il trattamento dei solfuri per il contenimento dell'impatto ambientale. I reflui industriali, vengono sollevati e sottoposti a grigliatura fine (2 mm) per la rimozione dal refluo della parte più grossolana rappresentata dai frammenti di pelo e pelli ottenuti durante i lavori di riviera (soprattutto nella fase di calcinazione). Dopo l'operazione di grigliatura, il refluo viene sottoposto a disabbatura e disoleatura, in un'apposita vasca, dotata di copertura per la canalizzazione delle emissioni odorogene, che si producono per desorbimento di H_2S dai liquami, e per il loro convogliamento all'impianto di abbattimento centralizzato.

Successivamente ai trattamenti preliminari i liquami passano ai comparti di preaccumulo, costituiti da due vasche circolari di 3.750 m^3 ciascuna. Nelle vasche di preaccumulo confluiscono anche le acque di ricircolo che si producono in impianto, quali surnatanti del lavaggio delle torri di abbattimento delle emissioni gassose, il surnatante dell'ispessitore e il filtrato ottenuto in fase di disidratazione.

Nel comparto di preaccumulo vengono espletate due importanti funzioni:

1. equalizzazione delle portate giornaliere affluenti in impianto;
2. ossidazione dei solfuri con ossigeno puro.

Il refluo viene successivamente inviato verso la sedimentazione primaria, costituita da tre sedimentatori a flusso longitudinale (di cui due in funzione e uno di riserva), con volume ciascuno di 1.260 m^3 .

I fanghi primari prodotti (circa $1.300\text{-}1.600\text{ m}^3/\text{d}$) sono caratterizzati da una concentrazione media in secco del 2-3% e costituiscono circa il 60-80%, quindi la parte preponderante, dei fanghi complessivi prodotti nell'impianto. L'effluente dei sedimentatori primari è inviato alla sezione di trattamento biologico oppure a quella di trattamento chimico-fisico costituita da una vasca di 1.330 m^3 in cui il liquame viene trattato con policloruro di alluminio e polielettroliti anionici con relativo sedimentatore dei fanghi chimici.

C.1.2 Trattamenti biologici: denitrificazione e nitrificazione-ossidazione

Il trattamento biologico costituisce il principale mezzo di rimozione del carico inquinante. Nello schema generale adottato per questi reflui il comparto biologico detiene un ruolo critico ed essenziale, in quanto consente, se implementato e gestito con opportuni criteri, di massimizzare i rendimenti di rimozione con costi in assoluto più contenuti.

C.1.2.1. Fase di Denitrificazione

Al trattamento chimico-fisico dei reflui segue il trattamento secondario di tipo biologico. Il primo stadio del trattamento biologico è costituito dalla fase di denitrificazione, che avviene nei due comparti indipendenti di una vasca dalla volumetria complessiva di 11.000 m^3 , dove mixer sommersi garantiscono la miscelazione del fango attivo.

Il refluo civile, proveniente dalle sezioni dei trattamenti preliminari di grigliatura e dissabbiatura, viene addotto al comparto biologico tra la fase di pre-denitrificazione e quella di nitrificazione.

C.1.2.2. Fase di Ossidazione-Nitrificazione

Dalla stazione di sollevamento della denitrificazione, il mixed liquor viene inviato all'ossidazione biologica. All'attività biologica di ossidazione-nitrificazione corrisponde un tempo medio di residenza idraulica di circa 50 ore, pressoché i 2/3 del tempo medio, nelle normali condizioni di processo le elevate temperature sono favorite dal fatto che il refluo industriale è relativamente caldo ($\approx 22-28^{\circ}\text{C}$) rispetto alle più fredde acque reflue civili.

Mediamente la concentrazione dei solidi sospesi nel fango biologico si aggira intorno agli 8.000 mg/l con un contenuto in volatili circa del 80%. Il comparto biologico lavora in condizioni di bassi carichi specifici sia per quanto concerne l'ossidazione dei composti carboniosi (0,1–0,13 Kg COD/kg SST giorno) che per l'azoto biodegradabile (0,002 – 0,005 kg N/kg SST giorno).

La scelta di adottare un'elevata età del fango (40-50 d) e tempi di residenza idraulica (50 h in vasca di ossidazione e 20 h in vasca di denitrificazione) molto alti rientra nel presupposto di incrementare e favorire la rimozione biologica di composti lentamente biodegradabili e di portare a una maggiore disponibilità di batteri autotrofi, così da aumentare le prestazioni della biomassa nitrosante e nitrificante, assicurando il raggiungimento di limiti ottimali del livello di azoto nell'effluente.

La presenza di componenti inibenti nel refluo, sottopone la biomassa autotrofa ad una condizione di particolare stress. Le relative cinetiche risultano infatti ridotte rispetto ai valori standard di letteratura e marcatamente sensibili alla temperatura: il processo di nitrificazione può infatti divenire instabile già con temperature intorno ai 18°C pur con età del fango superiori a 40 giorni.

Al comparto biologico di ossidazione-nitrificazione segue la sezione di sedimentazione secondaria, ottenuta in due vasche indipendenti, una circolare dal diametro di 22 m e l'altra rettangolare, di dimensioni 33 m x 22 m. I fanghi biologici che si ottengono, con un tenore in secco del 1,5%, vengono quasi completamente riciclati nel comparto biologico.

C.1.3 Trattamento terziario

I processi terziari nelle filiere di trattamento dei reflui conciarci hanno un ruolo fondamentale nella maggior parte delle applicazioni su scala reale alla luce del fatto che difficilmente, un trattamento biologico in quanto tale, anche realizzato con le più avanzate tecnologie, risulta capace di ridurre la frazione solubile del COD al di sotto di valori accettati comunemente dalla normativa per lo scarico. In questo contesto è opportuno sottolineare nuovamente come la frazione di COD biorefrattario risulta più elevata nei reflui derivanti dalla concia al vegetale, dove alla presenza del cromo si sostituisce quella del tannino, come nel caso appunto del refluo trattato nell'impianto in questione. Il carico organico presente all'uscita del biologico, vede ancora la presenza di una discreta quantità di tannini, sia naturali che sintetici, che in termini di TOC (Total Organic Carbon) arrivano a costituire ciascuno circa il 15–20%.

Il trattamento terziario di finissaggio dell'effluente mediante chiari-flocculazione è ottenuto con dosaggio di cloruro ferroso (FeCl_2) e polielettroliti in ambiente basico (pH intorno a 10.5–11); la basicità è fornita mediante dosaggio di calce (idrossido di calce) in forma di soluzione concentrata con densità intorno ai 10 gradi Bè. Mediamente si può stimare un consumo di calce idrata di $0,8 - 0,9 \text{ kg m}^{-3}$, relativamente ad un dosaggio di ferroso pari a circa 120 g m^{-3} . I fanghi ottenuti, con tenore in secco del 4% circa, vengono inviati all'ispessimento, insieme ai fanghi primari e biologici. L'effluente presenta un pH elevato, intorno a 10,5–11; per riportare il pH ai valori consentiti dalla normativa (6,5–8,5) per lo scarico delle acque depurate nei corpi idrici superficiali, occorre effettuare quindi una correzione dell'alcalinità. Questa operazione è ottenuta con dosaggio di CO_2 , effettuato mediante diffusori a bolle fini in una vasca di contatto.

Il trattamento consente una rimozione del carico mediamente del 65–70%, portando ad una riduzione praticamente totale dei tannini naturali, ma non completa per quanto riguarda quelli sintetici, ancora presenti se pure in tracce. Considerando il carico organico, espresso in termini di COD tra ingresso e uscita, l'impianto nel suo complesso raggiunge un rendimento di rimozione mediamente superiore al 98%; mentre per quanto riguarda i nutrienti, azoto e fosforo, i livelli medi di rimozione si attestano rispettivamente intorno al 95% e 99% rispettivamente, relativamente ai carichi in ingresso.

C.2. Linea fanghi

Nella successione di trattamento della linea acque si generano diversi flussi di fanghi che nell'insieme concorrono alla produzione totale del fango dell'impianto. Questi fanghi si diversificano per le loro caratteristiche chimico-fisiche, nonché per i quantitativi prodotti giornalmente (m^3/giorno). Nell'impianto i fanghi estratti derivano dalle seguenti sezioni:

- dalla sedimentazione primaria (*fanghi primari*; costituiscono circa il 65-80% della produzione totale)
- dalla sedimentazione biologica (*fanghi biologici di supero*; costituiscono circa il 5-10% della produzione totale)
- dalla sedimentazione chimica finale (*fanghi chimici terziari*; costituiscono circa il 10-20% della produzione totale)

I fanghi prodotti nelle tre sezioni vengono così inviati alla specifica filiera di trattamento, che si compone delle fasi di ispessimento, disidratazione ed essiccamento, dove a livello di quest'ultima si realizza anche la produzione dei fertilizzanti.

C.2.1 Fase di ispessimento

La fase di ispessimento è imposta dal fatto che generalmente i fanghi prodotti nei processi depurativi presentano inizialmente una concentrazione di acqua molto elevata (fino al 99%) che non è compatibile con lo smaltimento finale. L'ispessimento, operazione che quindi è preliminare a tutte le altre, consente di concentrare il fango di due/tre volte pur risultando esso ancora liquido dopo l'operazione.

Per la fase di ispessimento (a gravità) sono disponibili n° 2 bacini circolari di tipo meccanizzato e coperti di 25 m e 14 m di diametro (volumi 1.750 e 615 m^3 rispettivamente). Dall'ispessitore sono estratti mediamente $900-1.500 \text{ m}^3/\text{d}$ di fango ispessito avente una concentrazione del 3,0-5,5 % in solidi secchi per un quantitativo totale medio giornaliero di 45.000-50.000 kg. I fanghi ispessiti sono poi inviati al condizionamento, mentre i surnatanti vengono rinviati in testa nelle vasche di preaccumulo mediante pompe sommerse.

C.2.2 Fase di condizionamento e disidratazione

Normalmente l'operazione di disidratazione meccanica deve essere preceduta dal condizionamento chimico per migliorare le caratteristiche di disidratabilità e quindi le prestazioni dell'operazione soprattutto in termini di cinetica (velocità dell'operazione) e di

caratteristiche dei liquidi separati (riduzione della concentrazione di solidi sospesi nel surnatante). L'obiettivo principale del condizionamento chimico è di ottenere la coagulazione dei colloidali e dei solidi presenti che interferiscono con l'operazione di separazione solido-liquido. Tale processo viene ottenuto sul fango ispessito aggiungendo soltanto flocculanti organici (polielettroliti cationici) a base di poliacrilamide. Il dosaggio medio si aggira intorno a 1- 2 kg di polielettrolita per t di solidi secchi, in funzione delle caratteristiche del fango, che possono variare sia settimanalmente che stagionalmente.

La disidratazione meccanica consente di trasformare il fango da liquido a semisolido e di giungere a concentrazioni di solidi fino al 25-35%, che lo rendono palabile o trasportabile mediante sistemi di coclee meccaniche. Le acque di filtrazione sono rinviate in testa all'impianto (nelle vasche di preaccumulo) mediante pompaggio. Mediamente possono essere prodotte 50.000 – 60.000 tonnellate/anno di pannello al 30-32% di secco pari a circa 200-230 t d⁻¹.

C.2.3 Fase di Essiccamento termico

I fanghi disidratati aventi mediamente il 70–68 % di umidità sono immessi in un silo di stoccaggio (volume 150 m³) e da qui inviati nella tramoggia di carico a 4 linee di essiccamento. Il comparto di essiccamento dei fanghi comprende 4 turboessiccatori, aventi ciascuno una capacità evaporativa di 2.000 kg h⁻¹ di acqua ed un consumo energetico medio di 3.300 – 3.600 MJ (800 - 850 kcal) per kg di acqua evaporata.

Il fango dopo essiccazione termica, viste le basse temperature (105÷110 °C) raggiunte negli evaporatori, mantiene la stessa composizione chimica, riferita alla quantità di sostanza secca, posseduta in ingresso agli essiccatori. L'aria umida ed il fango essiccato vengono separati in un ciclone dove il fango secco (mediamente al 20% di umidità) viene scaricato da una rotocella di fondo.

C.3. Caratterizzazione del fango prodotto

Il fango prodotto presso l'impianto risulta caratterizzato da una relativamente bassa concentrazione di cromo (III), da una maggiore presenza di sostanze derivanti dagli estratti naturali di origine vegetale, utilizzati nella fase di concia delle pelli e da una superiore quantità della frazione di sostanza organica di origine proteica, derivante dallo scarto delle pelli. I fanghi della depurazione degli scarichi di concerie al vegetale in prevalenza non sono

costituiti da una fase solida derivante dalla demolizione biologica delle sostanze disciolte negli scarichi, come nel caso per esempio degli scarichi civili, ma contengono una frazione preponderante (>70%) di solidi che sedimentano spontaneamente nei trattamenti primari che derivano dallo scarto delle pelli. Questa frazione è caratterizzata da elevati contenuti di sostanza organica più “nobile” di origine proteica ed è costituita da componenti (pelo, crini, carniccio, cuoiattolo etc.), riconosciuti singolarmente quali fertilizzanti, ai sensi del D.Lgs. 75/2010, che rendono i fanghi particolarmente idonei all’uso agricolo.

I fanghi primari derivanti dalle prime fasi di trattamento dei reflui conciarci presentano caratteristiche di notevole compatibilità con le sopra indicate componenti. Ciò risulta evidente se si considera l’elevato contenuto di sostanza organica e d’azoto che lo contraddistinguono.

		Gen	Feb	Mar	Apr	Mag	Giu	Lug	Ago	Set	Ott	Nov	Dic	Tot.
2010	Fango^a T	688	1.183	954	1.000	791	952	1.142	75	824	788	861	752	10.011
	SSV^b %	65	68	67	57	60	58	54	-	73	70	65	67	
	TN^b %	4,5	4,3	4,4	4,2	4,3	4,4	4,3	-	4,3	4,4	4,4	4,3	
	Cr Tot^{b§} mg/Kg	5.015	5.280	5.599	5.416	6.156	5.011	4.447	-	4.882	4.889	4.926	4.210	
2011	Fango^a T	774	867	870	927	774	880	907	220	673	858	906	892	9.548
	SSV^b %	62	68	69	60	60	62	57	-	53	55	61	67	
	TN^b %	4,4	4,5	4,5	4,4	4,4	4,4	4,6	-	4,4	4,2	4,6	4,2	
	Cr Tot^{b§} mg/Kg	4.942	5.298	5.024	4.540	5.350	5.504	5.658	-	4.743	5.671	5.267	5.044	
2012	Fango^a T	591	775	942	805	713	740	1.006	169	718	785	809	673	8.726
	SSV^b %	65	65	64	61	65	63	62	-	63	67	70	65	
	TN^b %	4,5	4,5	4,7	4,5	4,3	4,4	4,5	-	4,6	4,7	4,5	4,3	
	Cr Tot^{b§} mg/Kg	5.210	4.370	5.520	4.673	5.168	4.961	4.973	-	4.252	5.377	5.668	4.827	

Note.

^a I quantitativi di fango primario sono espressi come T di sostanza secca al 100%.

^b Valori medi mensili.

[§] Le concentrazioni di TN e Cr totale sono riferite alla sostanza secca.

Figura C.2 Caratterizzazione quantitativa e qualitativa dei fanghi primari

Riferendosi alle altre due componenti che concorrono alla produzione della miscela di fanghi nella fase d’ispessimento, e cioè il fango chimico che deriva dal trattamento finale delle acque reflue, e il fango biologico di supero, è possibile mettere in evidenza che oltre a rappresentare componenti minori, rispetto al fango primario, apportano alla miscela un basso contributo in termini di sostanza organica e azoto. Per quanto riguarda i fanghi del trattamento chimico fisico, questi sono essenzialmente fanghi inorganici ad elevato

contenuto di calce e ferro, e con una componente organica mediamente inferiore al 5%. I fanghi biologici di supero, pur essendo caratterizzati da un elevato contenuto di sostanza organica (SSV 75 – 82%) e di azoto organico (N_{org} 3-4,5%), data la loro esigua quantità influiscono relativamente poco sulle caratteristiche della miscela finale. In considerazione del maggiore quantitativo del fango inorganico terziario rispetto al fango biologico di supero, l'effetto più evidente che si ha sulla miscela finale, è quello di una riduzione della componente organica di quest'ultima, che comunque si mantiene mediamente su livelli intorno al 50%.

A causa quindi del più elevato contenuto di sostanza organica, il fango primario è stato scelto come matrice di studio per le prove di digestione anaerobica.

D. Creazione di inoculi mesofili e termofili acclimatati

D.1. Introduzione

Dati di letteratura scientifica dimostrano come i processi di digestione anaerobica a temperature relativamente elevate (generalmente intorno ai 58°C) presentino rese decisamente migliori, sia in termini di produzione di biogas che in termini di riduzione dei tempi di trattamento, rispetto ai processi mesofili.

I consorzi microbici che possono fungere da inoculo per simili processi sono facilmente reperibili in natura, in quanto naturalmente presenti nell'intestino di varie specie di ruminanti tra i quali il più diffuso è sicuramente il bovino. L'adattamento di questi microrganismi alle condizioni di anaerobiosi termofila richiede pochi giorni nel caso in cui ci si trovi in presenza di materiali facilmente metabolizzabili o già "noti" alla microfauna, quali il letame prodotto dai bovini stessi. Il trattamento di materiali relativamente "ostici", quali i fanghi provenienti dai depuratori collegati al settore della concia delle pelli, comporta necessariamente una *fase di adattamento* dei consorzi microbici attivi nel processo di metanogenesi.

In altre parole, le elevate concentrazioni di alcuni composti chimici, quali i tannini oppure i metalli pesanti, risulterebbero tossiche nei confronti dei microrganismi se questi si venissero a trovare d'improvviso in presenza dei suddetti fanghi dosati in un fermentatore anaerobico in percentuali troppo elevate. Tale affermazione è ancor più valida se il processo avvenisse a temperature termofile, in quanto la temperatura elevata potrebbe costituire un ulteriore fattore ecologico sfavorevole nei confronti dei microrganismi.

Nei paragrafi successivi viene illustrato il processo di adattamento di un consorzio microbico, proveniente da deiezioni bovine, ad elevate concentrazioni di fanghi provenienti dai depuratori Aquarno e Cuoidepur.

In particolare, le prove sono state svolte sul fango proveniente dal sedimentatore primario del depuratore Cuoidepur, avente come principale elemento di criticità le elevate concentrazioni di tannini provenienti dalla concia vegetale, e sul fango centrifugato proveniente dal depuratore Aquarno, quest'ultimo prevalentemente caratterizzato da elevate concentrazioni di metalli pesanti.

Per il fango centrifugato le prove sono state eseguite a 58°C perché in una precedente fase di lavoro era già stato messo a punto un inoculo mesofilo acclimatato, mentre per il fango proveniente da Cuiodepur, che si era dimostrato recalcitrante al trattamento anche a condizioni mesofile, è stata allestita anche una sperimentazione di adattamento ad un consorzio microbico mantenuto alla temperatura di 37°C.

D.2. Preparazione di un inoculo MESOFILO adattato ai fanghi di sedimentazione primaria

La prova descritta nel presente paragrafo riguarda l'adattamento di microrganismi metanogenetici ai fanghi del sedimentatore primario provenienti dal depuratore Cuiodepur in condizioni di mesofilia (37°C).

Come già accennato in precedenza, questa sezione della sperimentazione si è resa necessaria poiché, contrariamente a quanto accaduto per il fango di Aquarno, il materiale proveniente da Cuiodepur, probabilmente a causa delle elevate concentrazioni di tannini, si era dimostrato recalcitrante al trattamento anaerobico anche se questo veniva eseguito in condizioni mesofile.

Come fonte del consorzio microbico da adattare e, al contempo, come fonte di materiale organico facilmente metabolizzabile dai microrganismi è stato utilizzato letame bovino fresco, diluito in acqua di rete fino alla concentrazione di 60 g/kg di solidi totali ed un COD di 40.000 mg/litro. Tale preparazione, oltre ad essere inizialmente impiegata come fonte del consorzio microbico, è stata poi utilizzata nel corso di tutta la sperimentazione come diluente dei fanghi di depurazione da utilizzare per alimentare il bioreattore in occasione dei ricambi periodici di una parte del digestato.

Per la fase di avvio del bioreattore, al letame diluito è stata aggiunta - in qualità di ulteriore fonte di microrganismi metanogeni - una piccola percentuale (10%) di un inoculo anaerobico mesofilo già disponibile nel nostro laboratorio ed un 10% di fango ispessito Cuiodepur, avente 53 g/kg di solidi totali ed un COD di 44.000 mg/litro. Il bioreattore così allestito è stato saturato di azoto mediante gorgogliamento del gas nella biomassa, in modo da allontanare eventuali residui di ossigeno presenti sia in soluzione che nell'atmosfera presente nello spazio di testa. L'apparato è stato successivamente sigillato ed incubato a

37°C in condizioni anaerobiche. L'operazione di saturazione con azoto è stata eseguita anche nei mesi successivi ad ogni ricambio parziale del contenuto del bioreattore.

Dopo 7 giorni dall'allestimento del reattore è stato eseguito un primo ricambio di circa un terzo del digestato, andando ad aggiungere una miscela di fango e letame diluito. La concentrazione del fango ispessito è stata gradualmente incrementata nel corso dei mesi successivi a scapito di un minore impiego del letame diluito, così come riassunto dalla successiva Tabella D.1.

Tabella D.1. Prova di preparazione di un inoculo mesofilo adattato ai fanghi Cuiodepur

Tempo dall'inizio della prova	Composizione materiale alimentato			Concentrazione di fango Cuiodepur nel bioreattore (%)	
	Letame (%)	Fango Cuiodepur (%)	Inoculo mesofilo (%)	Percentuale di digestato ricambiato	
0	80	10	10	100	10
7 giorni	75	25	-	33	15
14 giorni	60	40	-	30	22,5
21 giorni	52,5	47,5	-	30	30
28 giorni	50	50	-	30	36
35 giorni	50	50	-	30	40
45 giorni	43	57	-	30	45
55 giorni	38	62	-	30	50
65 giorni	33	67	-	30	55
75 giorni	25	75	-	30	62
85 giorni	20	80	-	30	67
95 giorni	20	80	-	30	71

Le tre colonne di colore azzurro riportano la composizione del materiale che veniva periodicamente addizionato al bioreattore in sostituzione di una eguale percentuale di digestato eliminato (colonna in violetto).

La percentuale di fango riportata nell'ultima colonna di Tabella 1 è soltanto indicativa e si riferisce ad una concentrazione "teorica" che sarebbe tale solo se i materiali all'interno del bioreattore non subissero modifiche biochimiche e microbiologiche dovute all'azione dei microrganismi. Va comunque considerato che, ad ogni ricambio, viene introdotto nel bioreattore un materiale che contiene una concentrazione sempre più elevata di fango ispessito e che le sostanze potenzialmente tossiche, in particolar modo i metalli pesanti ma in minore misura anche i tannini, non vengono interessate dal processo di fermentazione anaerobica, per cui tendono ad accumularsi all'interno del fermentatore; la "concentrazione

di fango presente” va letta in tali termini, ovvero come *concentrazione di sostanze potenzialmente tossiche presenti nel reattore ed equivalenti a quelle contenute nella percentuale di fango indicato*.

Ad ogni ricambio di digestato venivano eseguite analisi gas-cromatografiche volte a determinare la composizione del biogas presente nello spazio di testa, in modo da potere monitorare l’andamento del processo di adattamento del sistema ai fanghi di depurazione, sia andando a studiare la concentrazione dei gas nell’ambito di un singolo tempo, sia verificando la variazione nel tempo della concentrazione dei gas più importanti, in particolare il metano.

A titolo esemplificativo, la successiva Figura D.1 mostra il grafico risultante dalle analisi del biogas presente nello spazio di testa effettuate a distanza di 10 giorni durante una fase intermedia del ciclo di adattamento.

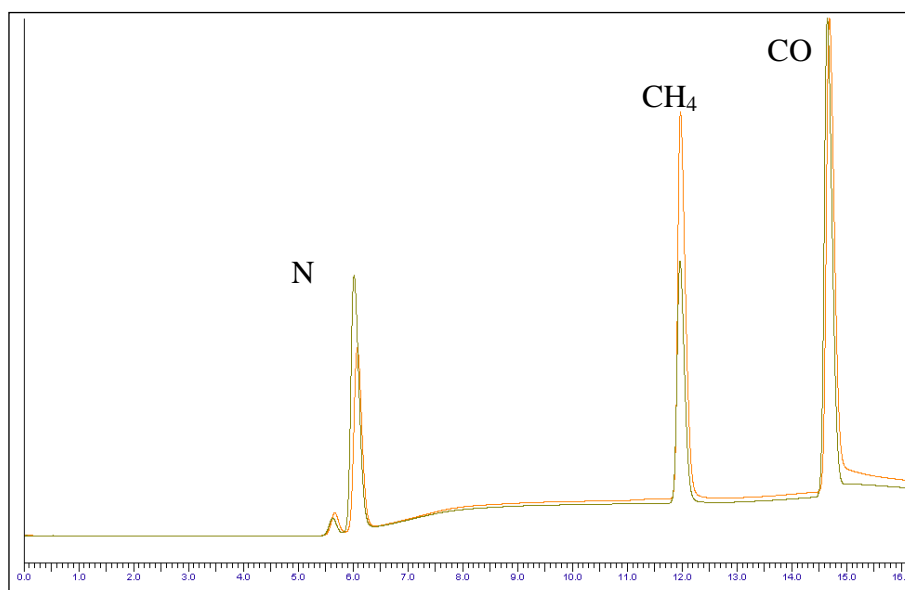


Figura D.1. Tracciati gas-cromatografici GC-TCD risultanti dall’analisi del biogas a due tempi di sperimentazione: 35 giorni e 45 giorni

Il tracciato in verde è relativo al biogas proveniente dal prelievo eseguito dopo 35 giorni dall’inizio della prova, mentre quello arancione mostra il risultato ottenuto a 45 giorni. È possibile vedere come, a parità di concentrazione di anidride carbonica, al 45° giorno vi sia stato un forte aumento della produzione di metano rispetto a quanto rilevato 10 giorni prima, un ottimo risultato se si considera che, nel frattempo, la concentrazione di fanghi di

depurazione, ovvero la concentrazione di sostanze potenzialmente tossiche, è stata incrementata di un 5% all'interno del bioreattore.

D.3. Preparazione di un inoculo TERMOFILO adattato ai fanghi Cuiodepur ed Aquarno

La sperimentazione descritta nel presente paragrafo riguarda l'adattamento a condizioni termofile (58°C) dei microrganismi metanogenetici sia in presenza dei fanghi di sedimentazione primaria provenienti dal depuratore Cuiodepur che, in parallelo, dei fanghi biologici centrifugati F1C Aquarno.

Anche in questo caso, come fonte del consorzio microbico da adattare e, al contempo, come fonte di materiale organico facilmente metabolizzabile dai microrganismi è stato utilizzato del letame bovino fresco, diluito in acqua di rete fino alla concentrazione di 60 g/kg di solidi totali ed un COD di 40.000 mg/litro. Tale preparazione è stata poi utilizzata nel corso di tutta la sperimentazione come diluente dei fanghi di depurazione da utilizzare per alimentare il bioreattore in occasione dei ricambi periodici di una parte del digestato.

D.3.1 Allestimento bioreattore TERMOFILO con fanghi Cuiodepur

Per la fase di avvio del bioreattore, al letame diluito è stata inizialmente aggiunto un 10% di fango ispessito, avente 53 g/kg di solidi totali ed un COD di 44.000 mg/litro. Il bioreattore così allestito è stato saturato di azoto mediante gorgogliamento del gas nella biomassa, in modo da allontanare eventuali residui di ossigeno presenti sia in soluzione che nell'atmosfera presente nello spazio di testa. L'apparato è stato successivamente sigillato ed incubato a 58°C in condizioni anaerobiche.

Dopo 7 giorni dall'inizio della sperimentazione è stato eseguito un primo ricambio di circa un terzo del volume del digestato contenuto nel bioreattore, andando ad aggiungere una miscela di fango e letame diluito. La concentrazione del fango ispessito è stata gradualmente incrementata nel corso dei mesi successivi, così come riassunto dalla successiva Tabella D.2.

Tabella D.2. Prova di preparazione di un inoculo termofilo adattato ai fanghi Cuiodepur

Tempo dall'inizio della prova	Composizione materiale alimentato		Percentuale di digestato ricambiato	Concentrazione di fango Cuiodepur nel bioreattore (%)
	Letame (%)	Fango Cuiodepur (%)		
0	90	10	100	10
7 giorni	75	25	33	15
14 giorni	60	40	30	22,5
21 giorni	52,5	47,5	30	30
28 giorni	50	50	30	36
35 giorni	50	50	30	40
45 giorni	43	57	30	45
55 giorni	38	62	30	50
65 giorni	33	67	30	55
75 giorni	25	75	30	62
85 giorni	20	80	30	67
95 giorni	20	80	30	71

Le due colonne di colore azzurro riportano la composizione del materiale che veniva periodicamente addizionato al bioreattore in sostituzione di una eguale percentuale di digestato eliminato dal bioreattore (colonna in violetto).

Come nel caso precedente, la percentuale di fango riportata nella colonna verde è soltanto indicativa e si riferisce più ad una concentrazione “equivalente” delle sostanze tossiche che non ai fanghi stessi che, all’interno del bioreattore, hanno subito modifiche biochimiche e microbiologiche dovute all’azione dei microrganismi.

Anche nel corso di questa prova, ad ogni ricambio di digestato venivano eseguite analisi gascromatografiche per determinare la composizione del biogas e monitorare l’andamento del processo di adattamento del sistema ai fanghi di depurazione.

La successiva Figura D.2 mostra il grafico risultante dalle analisi del biogas presente nello spazio di testa eseguite a distanza di 10 giorni durante una fase intermedia del ciclo di adattamento.

Il tracciato in nero è relativo al biogas proveniente dal prelievo eseguito dopo 45 giorni dall’inizio della prova, mentre quello blu mostra il risultato ottenuto a 55 giorni.

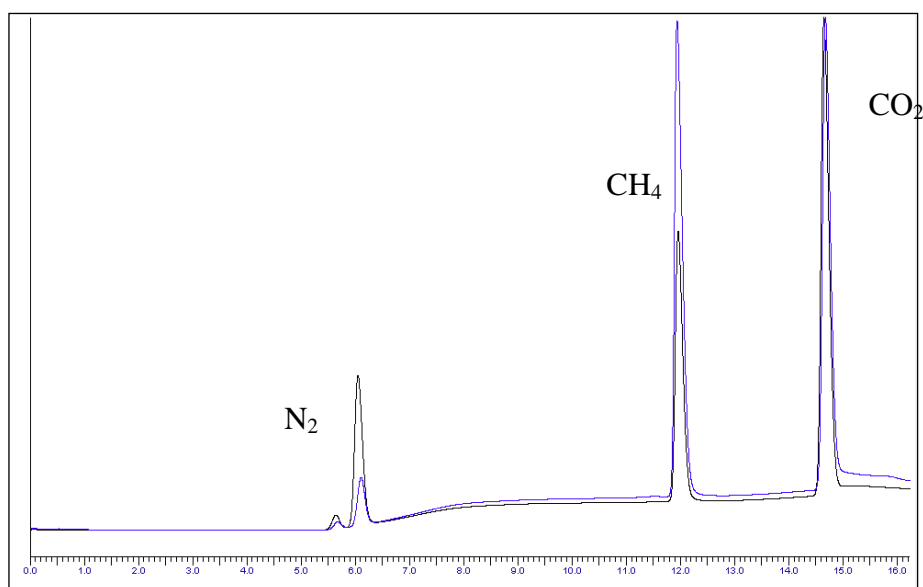


Figura D.2. Tracciati gas-cromatografici GC-TCD risultanti dall'analisi del biogas a due tempi di sperimentazione: 45 giorni e 55 giorni

Anche in questo caso dai tracciati gas-cromatografici è possibile vedere come, a parità di concentrazione di anidride carbonica, al 55° giorno vi sia stato un forte aumento della produzione di metano rispetto a quanto rilevato 10 giorni prima.

D.3.2 Allestimento bioreattore TERMOFILO con fanghi Aquarno

In questo caso, al letame diluito è stata inizialmente aggiunto un 20% di fango centrifugato F1, avente 560 g/kg di solidi totali ed un COD di 70.000 mg/litro. Il bioreattore così allestito, dopo saturazione con azoto, è stato incubato a 58°C in condizioni anaerobiche.

In questo caso nella fase di avvio della prova è stata impiegata una percentuale di fango di depurazione superiore rispetto a quanto effettuato con i fanghi Cuiodepur, perché - durante altre prove sperimentali effettuate in condizioni mesofile nel corso della ricerca - il fango F1 si era dimostrato meno recalcitrante ai processi di digestione, per cui era possibile ipotizzare una migliore adattabilità dei microrganismi anche in condizioni termofile.

Durante i mesi successivi la concentrazione del fango centrifugato F1C è stata gradualmente incrementata ma, data la minore tossicità di questo materiale, addizionando percentuali più elevate rispetto a quelle impiegate agli stessi tempi nelle prove eseguite con i fanghi Cuiodepur.

Il percorso della sperimentazione è riassunto dalla successiva Tabella D.3.

Tabella D.3. Prova di preparazione di un inoculo termofilo adattato ai fanghi Aquarno

Tempo dall'inizio della prova	Composizione materiale alimentato			
	Letame (%)	Fango Aquarno (%)	Percentuale di ricambio	Percentuale di fango Aquarno nel bioreattore
0	80	20	100	20
7 giorni	65	35	33	25
14 giorni	45	55	30	34
21 giorni	30	70	30	45
28 giorni	45	55	30	48
35 giorni	30	70	30	55
45 giorni	30	70	30	60
55 giorni	23	77	30	65
65 giorni	18	82	30	70
75 giorni	10	90	30	76
85 giorni	10	90	30	80
95 giorni	10	90	30	83

Come per le altre prove, ad ogni ricambio di digestato sono state effettuate analisi gas-cromatografiche. La successiva Figura D.3 confronta i tracciati risultanti da 2 analisi eseguite a 10 giorni di distanza durante il ciclo di adattamento.

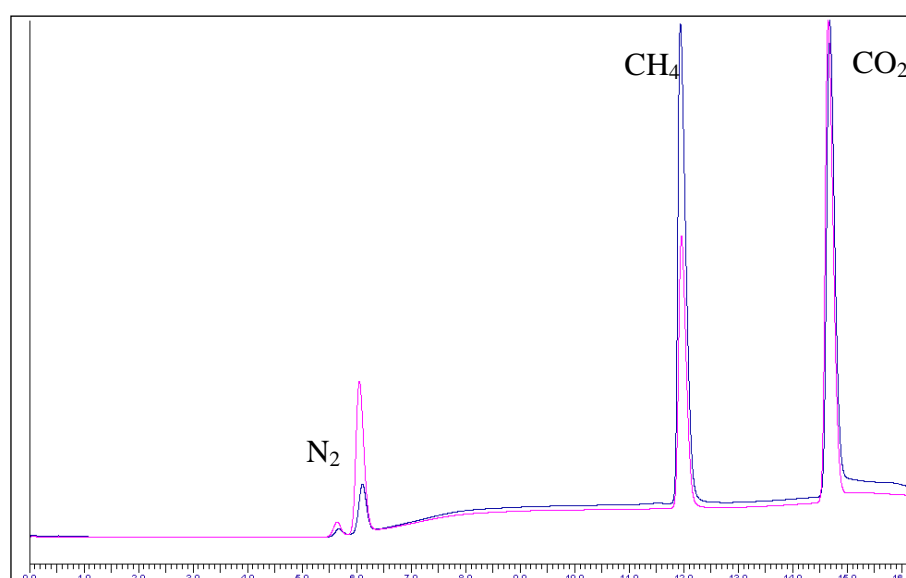


Figura D.3. Tracciati gas-cromatografici GC-TCD risultanti dall'analisi del biogas a due tempi di sperimentazione: 28 giorni e 35 giorni

Il tracciato in rosa è relativo al biogas proveniente dal prelievo eseguito dopo 28 giorni dall'inizio della prova, mentre quello blu mostra il risultato ottenuto a 35 giorni. Anche in questo caso, il picco centrale che rappresenta la concentrazione del metano mostra un forte incremento col procedere della sperimentazione.

D.4. Conclusioni

Tutte le prove di adattamento dei consorzi microbici hanno riportato ottimi risultati superando le barriere rappresentate dalle eccessive concentrazioni di sostanze potenzialmente tossiche, quali i metalli pesanti dei fanghi Aquarno ed i tannini contenuti nei fanghi di depurazione Cuoidepur.

Riguardo a quest'ultimo materiale, occorre ricordare che prove eseguite in condizioni di temperatura mesofila senza procedere con una fase di adattamento avevano riportato effetti tossici irreversibili già ad un dosaggio di 33% di fango, nonostante fossero state effettuate impiegando un digestato già adattato a crescere in presenza di altre tipologie di fanghi di depurazione.

I 3 consorzi microbici ottenuti nel corso della presente sperimentazione, essendo caratterizzati da specifiche peculiarità, possono essere impiegati in prove di scale-up su piccoli bioreattori pilota a temperatura mesofila o termofila, permettendo potenzialmente un trattamento più rapido ed efficiente dei fanghi di depurazione provenienti dai depuratori Aquarno e Cuoidepur.

Tali prove potrebbero riguardare sia l'impiego "in purezza" di un singolo consorzio termofilo sul fango cui è stato adattato che la miscelazione dei due consorzi per ottenere un unico digestato in grado di trattare miscele dei due fanghi. Quest'ultima prova potrebbe presentare risvolti sorprendenti, poiché le differenze che caratterizzano i due materiali potrebbero portare differenti contributi ad un sistema anaerobico e ripercuotersi in sinergie che al momento è difficile prevedere, sia in termini di efficienza del processo che come qualità dei digestati ottenuti.

E. Impianto di produzione degli idrolizzati proteici

Il Consorzio è un'azienda leader nella produzione di proteine animali idrolizzate. L'impianto trasforma giornalmente circa 400 tonnellate di sottoprodotti di origine animale provenienti dalla lavorazione delle pelli che, al momento del ritiro, non hanno subito alcun trattamento. Il processo industriale di trasformazione è totalmente automatizzato e tecnicamente all'avanguardia, ed è in grado di garantire la totale riutilizzazione dei prodotti ottenuti dalla lavorazione delle materie prime impiegate.

Per soddisfare le principali esigenze di un mondo agricolo sempre più dinamico e professionale, (quali la riduzione dei costi di produzione, l'aumento quali-quantitativo delle produzioni, la ricerca della massima efficienza biologica dei nutrienti, la necessità di rispettare l'ambiente), il Consorzio mette a disposizione dei propri clienti una vasta gamma di prodotti, studiati e realizzati per rispondere in modo esauriente alle diverse problematiche delle singole coltivazioni.

E.1. Gli idrolizzati proteici

Gli idrolizzati proteici sono concimi organici azotati che risultano essere interamente disponibili per le piante sia direttamente (applicazioni fogliari) che in seguito a mineralizzazione (fertilizzazione). Nel caso della concimazione fogliare gli amminoacidi assorbiti attraverso gli stomi svolgono un triplice ruolo all'interno della pianta:

- sono un'immediata riserva azotata impiegata direttamente dalla pianta nei processi di sintesi proteica;
- fungono da catalizzatori dei processi enzimatici;
- hanno una riconosciuta attività di energici fattori di crescita.

Nel caso invece delle applicazioni in fertilizzazione, oltre alla possibilità degli amminoacidi di essere assorbiti direttamente, velocemente ed efficacemente dalle radici e da qui essere trasportati nei siti metabolici attivi dove manifestano le azioni elencate in precedenza, l'uso degli idrolizzati proteici consente di influire sul contenuto di sostanza organica presente e quindi di migliorare la fertilità globale del terreno.

Per quanto riguarda i formulati contenenti macro, meso o microelementi l'azione complessante dei polipeptidi e degli amminoacidi liberi mantiene detti elementi in soluzione in una forma metabolica tale da poter essere facilmente assorbiti dalle colture.

In definitiva, gli idrolizzati proteici sono prodotti ad elevato rendimento agronomico, la cui efficacia consente di ridurre le quantità da distribuire ed il cui impiego si traduce in un miglioramento quali-quantitativo delle produzioni, senza acuire i problemi legati all'inquinamento ambientale. Ciò è di particolare interesse nell'agricoltura moderna alla luce della progressiva riduzione del contenuto di sostanza organica dei suoli, delle direttive europee miranti a ridurre gli input chimici in agricoltura e dell'esigenza di considerare il terreno una risorsa rinnovabile, la cui fertilità deve essere conservata e migliorata nel tempo.

E.2. L'impianto

All'impianto vengono inviati i carnicci derivanti dalle concerie della zona e i residui della rasatura di pelli conciate al cromo. Queste due materie seguono due percorsi paralleli, dato che non sono mescolabili tra loro a causa delle differenti caratteristiche.

Il carniccio ricevuto costituisce un sistema molto eterogeneo, in quanto derivante da pelli di vario genere, di conseguenza dalla zona di raccolto viene poi sottoposto ad una fase di triturazione, in modo da omogeneizzare la materia ed avere una dimensione di 30 mesh, come da regolamento. In questo modo si cerca anche di minimizzare i tempi e rendere più efficace il processo di idrolisi.

La rasatura ed il carniccio vengono quindi sottoposti ad idrolisi, in due reattori separati. I reattori non sono in pressione a causa di comodità impiantistiche. Le condizioni di reazione sono le seguenti:

- pH = 12, raggiunto con latte di calce
- T = 90°C per la rasatura, T = 70°C per il carniccio
- Tempi di residenza vari, a seconda del tipo di materia da trattare. Tempi di permanenza medi: 4 ore

Il processo non è automatizzato, a causa delle diversità delle materie prime in ingresso, di conseguenza a seconda del materiale da sottoporre ad idrolisi devono essere variate le

quantità di latte di calce da utilizzare, per arrivare a pH 12 , e i tempi di permanenza nel reattore, per raggiungere un determinato grado di idrolisi.



Figura E.1. Immagine del reattore di idrolisi del cernicchio

In uscita dal reattore di idrolisi, l'idrolizzato passa attraverso un sedimentatore, in cui si separano due fasi: la parte grassa, che tende a rimanere in superficie, e la parte proteica, liquida, sottostante. Le due fasi vengono separate e seguono due percorsi diversi.

- *Grasso*: attaccato con H_2SO_4 45%, libera acidi grassi che si ricombinano con la glicerina. Si ottiene un prodotto con 2000 ppm di acido solfidrico disciolto, si producono fino a 89-90 kg di H_2S e il gas deve essere quindi trattato in due torri in parallelo con soda per effettuare l'abbattimento. Il grasso successivamente viene sottoposto a grigliatura e poi trattato con NaOH per eliminare l'acidità inorganica residua. In questo modo viene facilitata anche la flocculazione delle impurezze. Il prodotto finito viene stoccato in serbatoi a 60°C , dato che a T_{amb} si presenta come solido. Il grado di impurità del prodotto è minore del 0,15% ed è costituito principalmente per metà di acido stearico e metà acido oleico. La produzione si aggira intorno alle 20 tonn/giorno.
- *Brodo proteico*: viene omogeneizzato per avere delle proprietà riproducibili nel tempo. Il brodo proteico derivante dalla rasatura viene poi filtropressato direttamente, mentre quello derivante dal cernicchio, che si presenta come uno slurry, viene prima sottoposto ad un trattamento di sterilizzazione (133°C per 20 min) e poi alla filtropressatura.

Il filtropressato solido ha poi le caratteristiche adatte per essere già utilizzato su campo, mentre la fase liquida viene invece inviata a due reattori, dove viene trattata con ossigeno

per abbattere i solfuri e con anidride carbonica o bicarbonato d'ammonio per far precipitare i carbonati di calcio. Il pH viene portato da 1 a 7,5.

L'uso principale di questo prodotto è in ambito agricolo:

- Apporto di azoto e carbonio;
- Aiutante per l'assimilazione di determinate sostanze;
- Può essere dato direttamente sulle foglie per avere un'assimilazione maggiore.

Il prodotto è tipicamente caratterizzato da:

- 12% sostanza secca
- 1,5% N organico
- COD: 120000 mg/L
- pH = 7,8 (pH del bicarbonato d'ammonio)

Il prodotto può essere portato a concentrazione maggiore, fino al 60% di sostanza secca, con COD di 800.000 mg/L, tramite un impianto a quadruplo effetto, metà a film cadente e metà a circolazione forzata. Questo prodotto liquido, chiarificato, può essere venduto tal quale, miscelato con altri prodotti o essiccato tramite spray dry.

E.3. I prodotti dell'impianto

- *Attivatori naturali di crescita*: Sostanze naturali ad ampio spettro di azione, capaci di stimolare la crescita vegetale agendo sul metabolismo.
- *Ammendanti organici naturali*: Sostanze organiche di origine naturale capaci di modificare e migliorare le proprietà e le caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche di un terreno.
- *Concimi organici*: Sostanze organiche di origine naturale in polvere idrosolubile, in forma liquida o in pellet, idonee a fornire alle colture l'azoto i meso o i microelementi necessari per lo svolgimento del loro ciclo vegetativo e produttivo.
 - Concimi organici azotati
 - Concimi organici azotati in polvere con meso e microelementi
 - Concimi organici azotati liquidi con microelementi
- *Concimi organo-minerali*: Sostanze in polvere idrosolubile o in forma liquida ottenute per reazione tra un concime organico con uno o più concimi minerali in grado di apportare alle colture i tre principali macroelementi della nutrizione.

F. Procedure pratiche

F.1. Preparazione di una digestione anaerobica su piccola scala in barattolo di vetro bormioli

I fanghi tal quali e pretrattati nelle varie modalità previste sono stati utilizzati per la realizzazione di digestioni anaerobiche su piccola scala, con l'obiettivo di monitorarne il metabolismo sulla base della qualità e della quantità di biogas prodotto.

Per la fermentazione del substrato sono stati inoculati sui fanghi, nel rapporto in peso 1:3, ceppi di batteri specifici mesofili in grado di sopravvivere in condizioni di anaerobiosi. Per la preparazione di questi inoculi riferirsi all'Allegato D.

Le condizioni operative delle quali si è dovuto tenere conto sono state molteplici e molto restrittive, in particolare:

- Temperatura di fermentazione: 37 o 58 °C;
- pH del substrato: 6,5 – 7,5;
- Atmosfera inerte;
- Agitazione minima.

Per ogni campione di fango le operazioni eseguite nello specifico sono state le seguenti:

- All'interno di un barattolo di vetro *Bormioli* da 500 mL, con tappo avvitante, pesare circa 150 grammi di fango;
- Aggiungere 50 grammi di inoculo;
- Praticare nel tappo del barattolo un foro delle dimensioni adatte all'inserimento di un setto di silicone, il quale possa permettere il campionamento periodico del biogas, attraversandolo con l'ago di una siringa;
- Attraverso il foro praticato nel tappo, gorgogliare per 5 minuti azoto in modo da inertizzare l'atmosfera all'interno del barattolo;
- Rimuovere il gorgogliatore e chiudere velocemente con il setto di silicone, quindi sigillare con parafilm e nastro adesivo.
- Inserire il barattolo in cella termostata a 37 °C o 58°C (Figura F.1).



Figura F.1. Cella termostata a 37°C contenente i campioni di fango

Non potendo disporre di un sistema agitante automatico all'interno del bioreattore realizzato, periodicamente ogni campione in fermentazione è stato agitato manualmente, in modo da garantire una minima omogeneità della biomassa e favorire il rilascio del biogas.

F.2. Pretrattamenti del fango Primario

Il fango Primario è stato sottoposto a diversi pretrattamenti per aumentare la quantità di sostanza organica solubile e cercare quindi di rendere più efficace il processo digestivo.

F.2.1 Pretrattamenti di idrolisi acida e basica

I processi di idrolisi acida e basica sono stati condotti:

- a P atmosferica (diversamente da quanto trovato in letteratura ^[44], in quanto non dotati di un sistema per mantenere una determinata pressione);
- in un pallone a due colli da 250 mL, dotato di un refrigerante a ricadere per evitare di portare a secchezza il campione, contenente 150 mL di fango;
- il sistema è stato posizionato su un termomanto riscaldante.

Per i due processi sono stati aggiunti due reattivi diversi:

- per il processo di idrolisi acida il campione è stato acidificato con H_2SO_4 96% fino a pH 3, agitando e monitorandolo con un apposito pHmetro;
- per il processo di idrolisi basica il campione è stato basificato con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polvere fino a pH 10, agitando e monitorandolo con un apposito pHmetro.

Per entrambi i processi, il sistema è stato successivamente scaldato e la temperatura raggiunta è stata quella al momento dell'ebollizione del campione, ovvero 105°C. Da questo punto è stato considerato un tempo di reazione di 60 min, ma vanno considerati anche i 30 min necessari al riscaldamento del campione fino a ebollizione.

A fine reazione il campione è stato fatto raffreddare fino a temperatura ambiente e successivamente il pH è stato riportato a neutralità:

- per il processo di idrolisi acida con $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- per il processo di idrolisi basica con H_2SO_4 .

F.2.2 Pretrattamento di perossidazione (Fenton)

L'apparecchiatura utilizzata quindi consiste di:

- un beacker da 1 L contenente il campione e i reagenti, con ancorotta magnetica;
- un bagno ad acqua nel quale riscaldare il beacker;
- una piastra dotata di riscaldamento e agitazione.

Al campione di fango, 600 mL, posizionato nel beacker, viene aggiunto:

- H_2SO_4 96% fino a raggiungimento di pH 3, agitando e monitorandolo con un pHmetro;
- 500 ppm di una soluzione di H_2O_2 al 30% p/p;
- 50 ppm $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in polvere.

Il beacker viene quindi immerso nel bagno ad acqua e posizionato sopra la piastra, riscaldando il sistema fino ad una temperatura di 30°C, mantenuta per 1 h. Successivamente il sistema viene lasciato raffreddare e riportato a neutralità con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

F.2.3 Pretrattamento di ozonolisi

La reazione è stata condotta in un beacker da 1 L contenente 600 mL di campione, dove è stato immerso un diffusore ceramico di forma sferica, collegato alla linea di uscita di un generatore di ozono, a sua volta collegato con la linea dell'aria.

Il flusso di ozono, misurato con un flussimetro appena prima del diffusore, è stato impostato a 1 LPM. La reazione è stata condotta mantenendo il flusso costante per due tempi diversi:

- 1 h
- 2 h

Non c'è necessità di modificare il pH iniziale (visto che risulta pH 7 la condizione ottimale di reazione ^[50]), ma, dato che a fine reazione il pH del campione è risultato leggermente più alto di quello di partenza (8,3-8,5), è necessario sempre un controllo e un aggiustamento con qualche goccia di H₂SO₄ 96% fino a pH circa 7.

F.2.4 Pretrattamento NTP

La reazione è stata condotta in un beaker da 1 L contenente 600 mL di campione. L'apparecchiatura consiste in un flusso di aria passante da un opportuno sistema NTP, generante la miscela ossidante, che viene poi immersa nel campione tramite una tubo a cui è collegato un diffusore ceramico sferico.

Il flusso della miscela ossidante, misurato con un flussimetro appena prima del diffusore, è stato impostato a 1 LPM. La reazione è stata condotta mantenendo il flusso costante per due tempi diversi:

- 1 h
- 2 h

Le condizioni fissate per il generatore NTP sono in entrambi i casi:

- Frequenza: 150 Hz
- Voltaggio: 3200 V

Anche in questo caso il pH finale si è leggermente alzato rispetto a quello di partenza (circa 7) e quindi deve essere riportato a neutralità con qualche goccia di H₂SO₄ 96%.

F.2.5 Pretrattamento enzimatico

La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per evitare la disattivazione dell'enzima, in un beacker da 1 L contenente 600 mL di campione, mantenuto sotto costante agitazione sopra una piastra.

Al beacker sono state aggiunte diverse concentrazioni di enzima ed è stato fatto variare il pH di alcune prove: il reattivo, Ca(OH)₂ in polvere, è stato aggiunto sotto agitazione e monitorando fino al raggiungimento di pH 8; successivamente è stato aggiunto l'enzima in polvere fino alla concentrazione voluta. Le concentrazioni di enzima con le varie combinazioni di pH sono:

- Enzima 1%, pH 7;

- Enzima 0,5%, pH 8;
- Enzima 1%, pH 8;
- Enzima 2%, pH 8.

Il pretrattamento è durato 5 ore per tutti i campioni e a fine reazione è stato monitorato il pH: in caso di necessità di correzione di pH è stato aggiunto H_2SO_4 96% goccia a goccia fino al raggiungimento di pH 7.

F.3. Ottimizzazione del pretrattamento di idrolisi basica

Sui campioni di fango Primario e fango Secondario sono stati condotti dei pretrattamenti di idrolisi basica, in cui sono state studiate le condizioni ottimali di reazione per combinare una massima solubilizzazione della materia organica con un'efficace processo di digestione anaerobica.

F.3.1 Idrolisi basica con NaOH a 100°C

Il processo viene condotto nelle condizioni descritte nel par. F.2.1. In questo caso viene però utilizzato come agente basificante NaOH in pastiglie e come agente acidificante H_3PO_4 85% in peso.

F.3.2 Idrolisi basica con NaOH a 37°C

La reazione è stata condotta in una bottiglia di PE contenente 600 mL di fango, posta sopra una piastra dotata di agitazione. È stata aggiunta NaOH in pastiglie al campione, monitorandolo con un pHmetro fino al raggiungimento di pH 10.

La piastra e la bottiglia contenente il fango alcalinizzato sono state messe in una cella termostata a 37°C, per il tempo previsto dalla prova:

- 1 h
- 4 h

A fine reazione il campione è stato lasciato raffreddare fino a T ambiente e poi è stato riportato a pH 7 tramite aggiunta goccia a goccia di H_3PO_4 85% in peso o di idrolizzato proteico a pH 1.

F.3.3 Idrolisi basica con NaOH a 58°C

Il pretrattamento a 58°C è stato condotto in modo analogo, aggiunta di NaOH in pasticche al fango, con la sola differenza che i campioni sono poi stati posti in un incubatore a 58°C. I tempi di durata della reazione sono:

- 1 h
- 72 h

A fine reazione il campione è stato lasciato raffreddare fino a T ambiente e poi è stato riportato a pH 7 tramite aggiunta goccia a goccia di H₃PO₄ 85% in peso o di idrolizzato proteico a pH 1.

F.3.4 Idrolisi basica con NaOH a 20°C

La reazione è stata condotta in un beacker da 1 L, contenente 600 mL di fango, aggiungendo NaOH in pasticche fino a pH 10. Non è stato necessario l'utilizzo di nessun incubatore, ma il campione è stato mantenuto sotto agitazione per il tempo necessario al pretrattamento:

- 1 h
- 4 h

Il campione poi è stato riportato a neutralità con H₃PO₄ 85% in peso.

F.4. Reagenti utilizzati

- H₂SO₄: Sulfuric Acid, puriss. p.a., ACS reagent, 95,0-07,0%, Sigma-Aldrich, CAS 7664-93-9
- Ca(OH)₂: Calcium Hydroxide, ≥ 96%, RPE-ACS, Carlo Erba, Cod. 433875, CAS 1305-62-0
- H₂O₂: Hydrogen Peroxide solution, ACS reagent, 30% (w/w) in H₂O, Sigma-Aldrich, CAS 7722-84-1.
- FeSO₄ · 7H₂O: Iron (II)sulphate, ACS –for analysis, Carlo Erba, Code no. 451877, CAS 7782-63-0.
- NaOH: Sodium Hydroxide, puriss. p.a., ACS reagent, K ≤ 0,02%, ≥ 98,0% (T), pellets. Sigma-Aldrich Cod. 71690, CAS 1310-73-2.
- H₃PO₄: Phosphoric acid, ACS reagent, ≥ 85% wt. in H₂O, Sigma-Aldrich Cod. 438081, CAS 7664-38-2.

G. Materiali e metodi

G.1. Determinazione del pH

Il pH di una soluzione è definito dalla relazione:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+}$$

dove a_{H^+} è l'attività degli ioni idrogeno.

L'analisi è stata condotta tramite un pH-metro *Mettler Toledo*, modello *InLab® Export Pro pH*, con *range* di pH 0,00 - 14,00 e temperatura massima di utilizzo 100 °C.

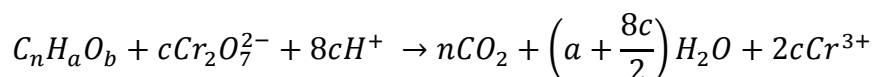
La misura del pH, effettuata a temperatura compresa tra 19 e 21 °C, ha compreso le seguenti operazioni:

- Calibrazione del pH-metro con soluzioni standard a pH 4,00 – 7,01 – 10,01.
- Misura del pH immergendo l'elettrodo direttamente nel fango.

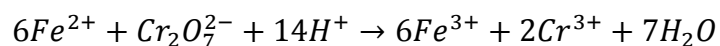
G.2. Determinazione del COD totale e solubile

Il COD ("Chemical Oxygen Demand"), espresso in milligrammi di ossigeno per litro (mg/L O₂), rappresenta la misura dell'ossigeno necessario ad ossidare chimicamente le sostanze presenti in un campione, per mezzo di un ossidante forte in ambiente acido a caldo. La determinazione del COD è un metodo non strumentale che consente quindi di avere un'indicazione sul carico inquinante organico, anche in presenza di sostanze tossiche.

Il metodo, che consiste in una retrotitolazione, si basa sull'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti in un campione mediante una soluzione di dicromato di potassio (K₂Cr₂O₇) in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento, come catalizzatore dell'ossidazione. ^[55] La reazione non è velocissima e necessita di elevate temperature (2 ore a 148 °C).

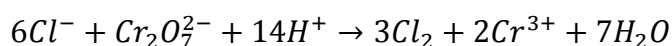


La procedura prevede di operare con un eccesso di ossidante per avere la sicurezza che la sostanza organica sia completamente ossidata. L'eccesso di dicromato viene successivamente titolato con una soluzione a concentrazione nota di solfato di ammonio e ferro (II).



La fine della titolazione si ha quando l'indicatore ferroina inserito nella soluzione provoca il viraggio dal colore iniziale blu-verde a quello finale rosso-bruno. La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumato.

Un'interferenza da tenere sotto controllo è quella data dai cloruri che normalmente sono presenti nelle acque di scarico anche in elevate quantità. I cloruri infatti interferiscono positivamente, dato che vengono ossidati dallo ione bicromato nelle condizioni di reazione in cui si trova il sistema:



Tale interferenza viene praticamente eliminata addizionando solfato di mercurio (II) (HgSO₄) al sistema di reazione. In questo modo lo ione mercurio reagisce con i cloruri a dare cloruro mercurico, HgCl₂, composto difficilmente idrolizzabile.

La procedura prevede, per poter determinare il COD, anche un'analisi del bianco, ovvero di una quantità di acqua distillata pari a quella del campione. Il valore di COD poi si ricava:

$$COD = \frac{(mL_{titolante\ bianco} - mL_{titolante\ campione})}{mL_{campione}} \cdot N_{titolante} \cdot 8000$$

Dove:

- mL_{titolante bianco} sono i mL di titolante usati per il bianco
- mL_{titolante campione} sono i mL di titolante usati per il campione
- N_{titolante} è la normalità della soluzione di solfato ferroso-ammonico
- 8000 è il peso equivalente dell'ossigeno moltiplicato per 1000, per riferire il dato al volume di un litro

In laboratorio non è stata effettuata la procedura operativa sopra descritta, ma sono stati utilizzati degli appositi kit commerciali monouso, dove la miscela ossidante e titolante è già preparata e necessita solo dell'aggiunta di un'aliquota di campione. In questo modo si evita il contatto con elevate quantità di sostanze pericolose, quale il bicromato.

Il kit è della *Hach Lange*: si tratta di una cuvetta contenente la miscela reattiva, a cui vanno aggiunti 2 mL di campione, e che deve essere agitata vigorosamente (sia prima che dopo l'aggiunta dell'aliquota) e poi posta in un apposito fornetto, sempre *Hach Lange*, per 2 ore a 148 °C. Terminata la reazione la cuvetta deve essere agitata nuovamente e successivamente

deve essere lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente; poi, assicurandosi che la soluzione all'interno della fialetta sia limpida, può essere inserita nell'apposta cavità di uno spettrofotometro UV (*Hach Lange DR5000*) per eseguire lettura. Questo, riconoscendo il tipo di test da leggere grazie al codice a barre presente sulla cuvetta, risponde con il valore di concentrazione di COD, in mg/L di O₂, corrispondente al valore di assorbimento dovuto al colore verdastro della soluzione (a causa della presenza di Cr³⁺).

È necessario scegliere accuratamente il tipo di kit di analisi da utilizzare tra quelli disponibili in commercio, in base al range di COD da analizzare e soprattutto della concentrazione di cloruri presenti nella soluzione, i quali sono stati quantificati, tramite analisi con cromatografia ionica svolta da terzi, essere intorno a 5000 mg/litro sul filtrato a 0,45 µm. Di conseguenza è stato scelto il kit *LCK 1014*, il cui intervallo di concentrazione di COD è 100-2000 mg/L O₂. Per evitare interferenze sul risultato da parte dei cloruri, la concentrazione massima di questi deve essere 4000 mg/litro.

Sono stati analizzati due diverse concentrazioni di contenuto organico, ovvero quella sul campione tal quale, rappresentato quindi dal valore di COD totale, e quella sul campione previa filtrazione a 0,45 µm, espresso tramite il parametro COD solubile.

G.2.1 Analisi COD totale

Per rientrare sia nei limiti della concentrazione di COD, sia nella concentrazione dei cloruri, è necessaria una diluizione del campione di 1:50. Questa diluizione viene effettuata prelevando 1 mL di campione e portandolo ad un volume di 50 mL in un matraccio tarato con acqua deionizzata. Da questa soluzione, dopo vigorosa agitazione in modo da omogeneizzare e mantenere la frazione organica in sospensione, vengono prelevati 2 mL esatti e trasferiti nella cuvetta del kit *LCK 1014*.

A questo punto si segue la procedura sopra descritta per arrivare alla concentrazione di COD nel campione.

È da sottolineare la variabilità del dato a cui sono soggetti i campioni di fango: essendo una sospensione organica in acqua, le matrici risultano molto poco omogenee e di difficile prelievo, offrendo svariati problemi dal punto di vista operativo. Sono quindi necessarie diverse ripetizioni dell'analisi per poter ottenere un risultato affidabile.

In Tabella G.1 si riporta un esempio di alcuni valori di COD totale per i campioni analizzati, con la deviazione standard che li caratterizza, per mostrare la grande variabilità del dato.

Tabella G.1. Valori medi di COD totale per i campioni analizzati, con relative deviazioni standard

	COD totale (mg/L O₂)
Fango Primario	44000 ± 4000
Digestato Primario	20000 ± 4000
Fango Secondario	62000 ± 3000
Digestato Secondario	55000 ± 4000

G.2.2 Analisi COD solubile

La misura del COD solubile viene effettuata sulla frazione liquida del fango, che viene separata dalla frazione solida tramite una filtrazione su un setto con pori di diametro di 0,45 µm. Per tale filtrazione sono stati utilizzati dei filtri “a chiocciolina” *Phenex Syringe Filters RC 0.45 µm*, prodotto dalla *Phenomenex*® (RC indica che il setto è in cellulosa rigenerata), mentre lo 0.45 µm indica la porosità del filtro. Questi particolari filtri vengono montati direttamente all’ugello di una normale siringa a pistone, all’interno della quale viene prelevata un’aliquota di fango. Facendo pressione con le mani sul pistone si è raccolta una quantità sufficiente di permeato, circa 1 mL.

Per rientrare sia nei limiti della concentrazione di COD, sia nella concentrazione dei cloruri, si diluisce il campione 4 volte con acqua deionizzata prima di iniettarlo nella cuvetta. In questo modo i cloruri scendono da circa 5000 mg/litro a circa 1250 mg/litro, rientrando nel *range* operativo.

G.3. Analisi del BOD

Il saggio del BOD (Biochemical Oxygen Demand) esprime la quantità di ossigeno necessaria per l’ossidazione biochimica delle sostanze contenute in un’acqua nelle condizioni in cui viene eseguito il saggio stesso. Detta determinazione tende a riprodurre, in laboratorio, le condizioni che si possono verificare normalmente nei corpi idrici e negli impianti di depurazione di tipo biologico.^[56]

La richiesta di ossigeno è dovuta generalmente a tre classi di sostanze: composti organici, i cui atomi di carbonio vengono utilizzati dai microrganismi come alimento per le varie attività vitali (accrescimento, respirazione, riproduzione); composti ossidabili dell’azoto, utilizzati

come fonte energetica da batteri specifici come ad esempio il *Nitrosomonas* e il *Nitrobacter*; sostanze inorganiche, come ad esempio ferro (II), solfuri e solfiti, che vengono facilmente ossidate dall'ossigeno presente nelle acque. Le sostanze appartenenti alle prime due classi consumano ossigeno attraverso meccanismi biochimici, mentre quelle appartenenti alla terza classe generalmente attraverso processi chimici. La determinazione può essere effettuata con metodi chimici, fisici ed elettrochimici.

Esente dall'uso di reagenti chimici, un misuratore respirometrico di BOD misura, per mezzo di un manometro o di un pressostato, la depressione che si verifica nella bottiglia ermetica di misura, durante il consumo di ossigeno da parte dei batteri, e, con un semplice calcolo che mette in relazione il valore di pressione con il volume del campione, fornisce direttamente il valore in mg/l BOD.

Il misuratore di BOD OxiTop è uno dei più moderni e più semplici sistemi di misura respirometrica. Avvitandolo, come fosse un coperchio, sull'apposita bottiglia in vetro scuro, rileva la pressione nell'intercapedine tra lo spazio vuoto e l'interfaccia del liquido, mediante un piccolo trasduttore collegato ad un microprocessore. A sua volta la bottiglia sarà posizionata su un agitatore magnetico adatto ad essere introdotto in un incubatore, dove il campione rimarrà per 5 giorni, a 20°C. Il volume del campione viene scelto in base al valore di BOD presunto, considerando che un campo di misura troppo ampio porterà a risultati poco precisi. Inoltre, si potrà ottenere una misura più accurata, saturando il campione con ossigeno: in questo modo si renderà più veritiera la simulazione delle condizioni normali di un impianto di depurazione. Il valore a display sul OxiTop è già espresso in mg/L e fa riferimento ad un volume di campione pari a 432 mL, per un campo di misura 0-40 mg/L. Per range superiori, si faccia uso della quantità di campione espressa nella seguente tabella e si moltiplichino i valori rilevati con il relativo fattore di correzione.

Tabella G.2. Range di valori di BOD, con quantità di campione necessaria e relativi fattori di correzione

Range BOD (mg/L)	Volume campione (mL)	Fattore di correzione
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

Infine l'OxiTop prevede un contenitore per l'alloggiamento di due pastiglie di soda (NaOH): questa neutralizzerà l'eventuale sviluppo di CO₂, spesso interferente per questo metodo di misura.

G.4. Analisi dei solidi nei fanghi

I solidi rappresentano il materiale disciolto o in sospensione in un'acqua naturale o di scarico. Il contenuto dei solidi è ripartito nelle seguenti frazioni:

- Solidi totali
- Solidi volatili
- Solidi totali sospesi
- Solidi volatili sospesi

G.4.1 Analisi dei solidi totali

Il principio dell'analisi è quello di misurare per via gravimetrica il contenuto di solidi, organici ed inorganici, all'interno del fango. Con il termine di solidi totali s'intende il residuo che permane in una capsula, dopo evaporazione di un campione in stufa a temperatura definita, di norma a 103-105 °C. A questa temperatura, se mantenuta costante, le perdite di materiale organico per volatilizzazione sono molto esigue.

Un campione di fango viene essiccato fino a peso costante in stufa termostata a 103-105 °C. La variazione del peso della capsula di essiccamento rispetto al peso della stessa vuota rappresenta il peso dei solidi totali.

$$\text{Solidi Totali (ST)} = \frac{m_{\text{secco}} - m_{\text{tara}}}{m_{\text{campione}}} \cdot 100 (\%)$$

dove:

- m_{secco} = massa del campione essiccato in stufa all'interno della capsula in grammi;
- m_{tara} = massa della capsula vuota in grammi;
- m_{campione} = massa del campione di fango umido utilizzato per l'analisi in grammi.

Trattandosi di una misura di tipo gravimetrico, i risultati possono essere affetti da errori dovuti alla perdita di anidride carbonica e di composti volatili durante l'evaporazione e l'essiccamento.

G.4.2 Analisi dei solidi volatili

La determinazione dei solidi volatili fornisce una stima molto grossolana della sostanza organica contenuta nel fango attivo. L'analisi viene condotta a seguire dalla precedente: dal campione di fango essiccato si isolano i composti organici, definiti volatili, per decomposizione ad altissima temperatura (550 °C). Il residuo, le ceneri, costituiscono i solidi inorganici, e per differenza dai solidi totali si può risalire al peso della frazione organica contenuta nel fango.

$$\text{Solidi Totali Volatili (STV)} = \frac{m_{\text{secco}} - m_{\text{ceneri}}}{m_{\text{campione}}} \cdot 100 (\%)$$

dove:

- m_{secco} = massa del campione essiccato in stufa all'interno della capsula in grammi;
- m_{ceneri} = massa del campione essiccato in muffola all'interno della capsula in grammi;
- m_{campione} = massa del campione di fango umido utilizzato per l'analisi in grammi.

Errori significativi possono essere commessi nella determinazione di basse concentrazioni di solidi volatili in presenza di elevate concentrazioni di solidi fissi.

Questo dato teoricamente sarebbe strettamente legato al risultato relativo al COD totale del fango: entrambi rappresentano la quantità di materia organica presente nel campione di fango.

G.4.3 Analisi dei solidi sospesi totali

Con il termine solidi sospesi totali si intendono tutte quelle sostanze indissolte, presenti nel campione di fango da esaminare, che vengono trattenute da un filtro a membrana, di determinata porosità, quando il campione stesso viene sottoposto a filtrazione. Il filtro da usarsi, per ottenere una separazione della totalità di solidi sospesi (colloidal compesi), deve avere pori di diametro medio pari a 0,45 µm.

I solidi sospesi totali presenti in un'aliquota di campione d'acqua vengono raccolti per filtrazione su un apposito filtro a membrana e determinati per via gravimetrica dopo essiccamento del filtro ad una temperatura di 103-105°C fino a peso costante.

$$\text{Solidi Sospesi Totali (SST)} = \frac{m_{\text{secco}} - m_{\text{filtro}}}{m_{\text{campione}}} \cdot 100 (\%)$$

dove:

- m_{secco} = massa del campione essiccato in stufa sul filtro in grammi;
- m_{tara} = massa del filtro in grammi;
- m_{campione} = massa del campione di fango umido prima della filtrazione in grammi.

Per campioni caratterizzati da elevate concentrazioni di solidi disciolti, è opportuno lavare accuratamente il filtro con acqua deionizzata per assicurare la completa rimozione del materiale disciolto dal filtro ed evitare sovrastime del contenuto di solidi sospesi. Analogamente, tempi di filtrazione eccessivamente lunghi, causati dall'occlusione dei pori della membrana filtrante, determinano una sovrastima del contenuto di solidi sospesi per l'incremento della quantità di materiale colloidale catturato dal filtro intasato.

G.4.4 Analisi dei solidi sospesi volatili

I solidi sospesi volatili sono costituiti da tutte quelle sostanze organiche indissolte, e costituiscono una frazione dei solidi sospesi totali. Riprendendo l'analisi di questi si separano le sostanze volatili per decomposizione ad altissima temperatura (550 °C) e per via gravimetrica si misura il residuo fisso inorganico. Per differenza si calcola la componente organica sospesa. Dopo l'incenerimento non si considera più il peso del filtro perché altamente decomposto e irrilevante ai fini della misura.

$$\text{Solidi Sospesi Volatili (SSV)} = SST - \frac{m_{\text{secco}}}{m_{\text{campione}}} \cdot 100 (\%)$$

dove:

- m_{secco} = massa del campione incenerito in grammi;
- m_{campione} = massa del campione di fango umido prima della filtrazione in grammi.

Questo parametro sarebbe potuto essere rilevante perché teoricamente corrisponde alla frazione organica del fango in soluzione, la quale è correlata al COD solubile.

G.5. Analisi dei contenuti di azoto

L'azoto totale esprime la frazione percentuale del contenuto di azoto del campione rispetto al peso totale e si suddivide rispettivamente in diverse frazioni:

- Azoto ammoniacale
- Azoto organico
- Azoto nitrico e nitroso

G.5.1 Analisi dell'azoto totale (metodo Kjeldhal)

La sostanza campione viene mineralizzata con acido solforico in presenza di un catalizzatore. L'ammoniaca prodotta viene distillata in corrente di vapore, raccolta in una soluzione di acido borico e titolata con acido solforico diluito in presenza di opportuno indicatore.

L'apparecchiatura necessaria consiste di palloni Kjeldahl, un distillatore per azoto in corrente di vapore con relativi tubi o palloni Kjeldahl. I reagenti necessari sono H_2SO_4 95-96%, catalizzatore al selenio (miscela selenica), H_2SO_4 0,1 N, NaOH 35%, indicatore misto verde di bromocresolo-rosso di metilene 2:1, indicatore fenoftaleina soluzione alcolica, soluzione acido borico 1%.

In una pallone di Kjeldahl si introducono circa 2-3 g (o mL) di campione tal quale e si aggiungono 25mL di acido solforico concentrato 95-96% e 0,5g di catalizzatore. Si scalda cautamente sul mantello fino ad inizio emissione di vapori bianchi (anidride solforica), quindi si aumenta la potenza del riscaldamento e si lascia in ebollizione fino ad ottenere un liquido incolore e un residuo biancogiallastro. A questo punto si lascia il pallone ancora mezz'ora sul mantello prima di scollegarlo e lasciarlo freddare. Si aggiungono pochi millilitri di acqua per diluire e sciogliere i solfati e la miscela viene trasferita quantitativamente nel tubo del distillatore Kjeldahl. Quest'ultimo è un apparecchiatura in grado di effettuare una distillazione in corrente di vapore di miscele liquide e raccogliere separatamente la condensa arricchita degli estratti. Lo strumento è anche dotato di una riserva di soluzione di NaOH al 35% che può essere dosata semiautomaticamente nel tubo di distillazione.

Per la determinazione dell'azoto totale, alla miscela acida ottenuta dalla mineralizzazione del campione viene aggiunto l'indicatore fenoftaleina e si neutralizza fino al viraggio con la soluzione di NaOH 35%. Nella beuta di raccolta della condensa si aggiungono 20 mL di acido borico e 2 gocce di indicatore misto. A questo punto è possibile avviare la distillazione che durerà 8 minuti esatti, al termine dei quali tutta l'ammoniaca prodotta dalla mineralizzazione del campione sarà raccolta nella beuta con l'acido borico. Il viraggio dell'indicatore nella beuta dal rosso al verde indica l'innalzamento del pH per effetto dell'azione basica dell'ammoniaca. La stessa soluzione viene titolata direttamente con acido solforico 0,1N senza aggiungere nient'altro nella beuta. Il viraggio sarà dato dal passaggio della colorazione della soluzione da verde a grigio-viola.

Il valore dell'azoto totale sarà dato da:

$$Azoto\ Totale\ (N_{tot}) = \frac{V_{tit} \cdot N_{tit}}{V_{campione}} \cdot 14 \cdot 1000\ (mg/L\ N_{tot})$$

dove:

- V_{tit} = volume titolante in mL
- N_{tit} = normalità titolante
- $V_{campione}$ = volume del campione di fango umido utilizzato per l'analisi in mL

G.5.2 Analisi dell'azoto ammoniacale

L'azoto ammoniacale viene determinato con la stessa metodica dell'azoto totale, saltando però la prima fase di mineralizzazione del campione.

Di conseguenza al campione tal quale, 2-3 g/mL, o eventualmente diluito con poca acqua, viene aggiunto l'indicatore fenoltaleina e si aggiunge NaOH 35% fino al viraggio. Nella beuta di raccolta della condensa si aggiungono 20 mL di acido borico e 2 gocce di indicatore misto. Si avvia la distillazione di 8 minuti esatti, al termine dei quali tutta l'ammoniaca prodotta dalla mineralizzazione del campione sarà raccolta nella beuta con l'acido borico. Il viraggio dell'indicatore nella beuta dal rosso al verde indica l'innalzamento del pH per effetto dell'azione basica dell'ammoniaca. La stessa soluzione viene titolata direttamente con acido solforico 0,1N senza aggiungere nient'altro nella beuta. Il viraggio sarà dato dal passaggio della colorazione della soluzione da verde a grigio-viola.

L'equazione da cui si ricava il valore di azoto ammoniacale ($N-NH_4$) in mg/L (o mg/kg) è la stessa utilizzata per il calcolo dell'azoto totale.

G.5.3 Analisi dell'azoto organico

Il contenuto di azoto organico viene ricavato tramite un calcolo indiretto a seguito della conoscenza delle altre frazioni in tutto il contenuto di azoto.

$$N_{org} = N_{tot} - N_{NH_4} - N_{nitrico} - N_{nitroso}$$

G.6. Analisi del contenuto di solfuri

L'analisi va a determinare il contenuto di S^{2-} all'interno della campione. In questo lavoro di tesi è stata determinata la concentrazione di solfuri sia all'interno della matrice fangosa, che nel biogas.

Le due analisi si basano entrambe sull'utilizzo di appositi kit commerciali monouso della *Hach Lange*. Nella cuvetta è presente una miscela reattiva a cui devono essere aggiunti 4 mL di campione e 0,2 mL del reattivo A già fornito. In questo modo dimetil-p-fenildiammina forma con idrogeno solforato un componente intermedio che si trasforma in blu di "leuco". Questo viene poi ossidato con ioni ferrici (III) in blu di metilene. La cuvetta deve quindi essere agitata e lasciata riposare per 10 min, può poi essere inserita nell'apposta cavità di uno spettrofotometro UV (*Hach Lange DR5000*) per eseguire lettura. Questo, riconoscendo il tipo di test da leggere grazie al codice a barre presente sulla cuvetta, risponde con il valore di concentrazione di S^{2-} , in mg/L, corrispondente al valore di assorbimento dovuto al colore celeste-blu della soluzione.

G.6.1 Analisi del contenuto di solfuri nelle matrici fangose

L'analisi con il kit *Hach Lange* si basa su una lettura spettrofotometrica, quindi il campione non può essere aggiunto alla cuvetta direttamente, a causa del suo colore nerastro che falserebbe il risultato.

Il campione viene sottoposto quindi ad una distillazione tramite distillatore Kjeldahl: nel tubo di distillazione vengono aggiunti 2-3 g di campione e 10 mL di H_2SO_4 95-96%, nella beuta di raccolta si aggiunge 10 mL di NaOH 0,1N e 5 mL di acetato di zinco 1N, in modo da catturare i solfuri sviluppati nella fase di distillazione. Da questa soluzione vengono quindi prelevati 4 mL da mettere nella cuvetta.

G.6.2 Analisi dei contenuti di solfuri nel biogas

Il campione gassoso prelevato dai bioreattori deve essere gorgogliato all'interno della cuvetta: in questa si deve aggiungere quindi 4 mL di H_2O deionizzata e 0,2 mL di reattivo A, successivamente si gorgogliano 0,3 mL di biogas con una siringa da 1 mL.

G.7. Analisi del contenuto di polifenoli (Folin-Ciocalteu)

L'analisi determina la concentrazione di polifenoli tramite saggio colorimetrico con il reagente Folin-Ciocalteu basato su una curva di taratura effettuata con acido gallico. Il principio del metodo si basa sull'ossidazione dei composti fenolici per opera del reattivo di Folin Ciocalteu, costituito da una miscela di acido fosfotungstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e acido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$). Per reazione con i fenoli, questi acidi si riducono a ossidi di tungsteno e molibdeno (W_8O_{23} e Mo_8O_{23}) dal tipico colore blu, con un massimo d'assorbimento a 750 nm.

In un matraccio da 50 mL vengono aggiunti 0,5 mL di campione, 25 mL di acqua deionizzata e 2,5 mL di reagente Folin-Ciocalteu, dopo deve essere agitato per 5 min. Successivamente si deve aggiungere 7,5 mL di una soluzione tampone (soluzione satura di bicarbonato di sodio) e portare a volume con acqua deionizzata. Quindi si deve agitare brevemente e lasciar riposare al buio per 2 ore. Successivamente si effettua la lettura in uno spettrofotometro (*Hach Lange DR5000*) a 750 nm.

G.8. Analisi della fitotossicità dei digestati

La fitotossicità è valutata in base alla capacità di ostacolare l'accrescimento o la germinazione di alcune sementi da parte di un estratto acquoso dell'ammendante. In questo caso è stata analizzata solo la variante di germinazione.

Il metodo su cui si basa l'analisi è IPLA B1.1

G.9. Analisi del contenuto di acidi grassi volatili (VFA)

Il contenuto di acidi grassi volatili (VFA) viene determinato tramite gas cromatografica dello spazio di testa statico, con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). L'analisi fornisce il contenuto in mg/kg di:

- Acido acetico, CH_3COOH
- Acido propionico, CH_3CH_2COOH
- Acido n- e isobutirrico, $CH_3CH_2CH_2COOH$
- Acido n- e isovalerico, $CH_3(CH_2)_3COOH$

La tecnica prevede la raccolta del campione in una vial standard da 22,3 mL che viene subito sigillata. In questa vanno precedentemente aggiunti 2 mL di campione, 0,1 mL di NaHSO₄ (62% w/v) e 100 µL di standard interno (acido 2-etilbutirrico). I composti volatili diffondono nella fase di vapore fino a che viene raggiunto l'equilibrio. Questo processo viene favorito attraverso il riscaldamento e l'agitazione della vial. Il campione viene poi prelevato dallo spazio di testa, tramite un autocampionatore *HS2000* per essere poi analizzato. L'autocampionatore ha le seguenti caratteristiche:

- Temperatura: 85°C
- Tempo di incubazione: 22 minuti
- Temperatura della siringa di prelievo: 110°C

Lo strumento utilizzato è il gas cromatografo *TraceGC*, su cui è montata una colonna *25QC5/BP20 1.0* con le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza: 25 metri
- Diametro interno: 0,53 mm; diametro esterno: 0,78 mm
- Fase: BP20 (polare) (PEG)

Il metodo analitico impostato è il seguente:

- Temperatura iniziale del forno 60 °C, mantenuta per 1 minuto;
- 10 °C/min fino a 190 °C, mantenuta per 5 minuti;
- Flusso pressione costante 80 kPa in split (40 mL/min);
- Rivelatore FID a 230 °C.

Di seguito in Figura G.1 si riporta l'esempio di un cromatogramma ottenuto tramite questa analisi per il campione digestato mesofilo Primario "tal quale", mentre in Figura G.2 viene riportato l'esempio per digestato mesofilo Secondario "tal quale".

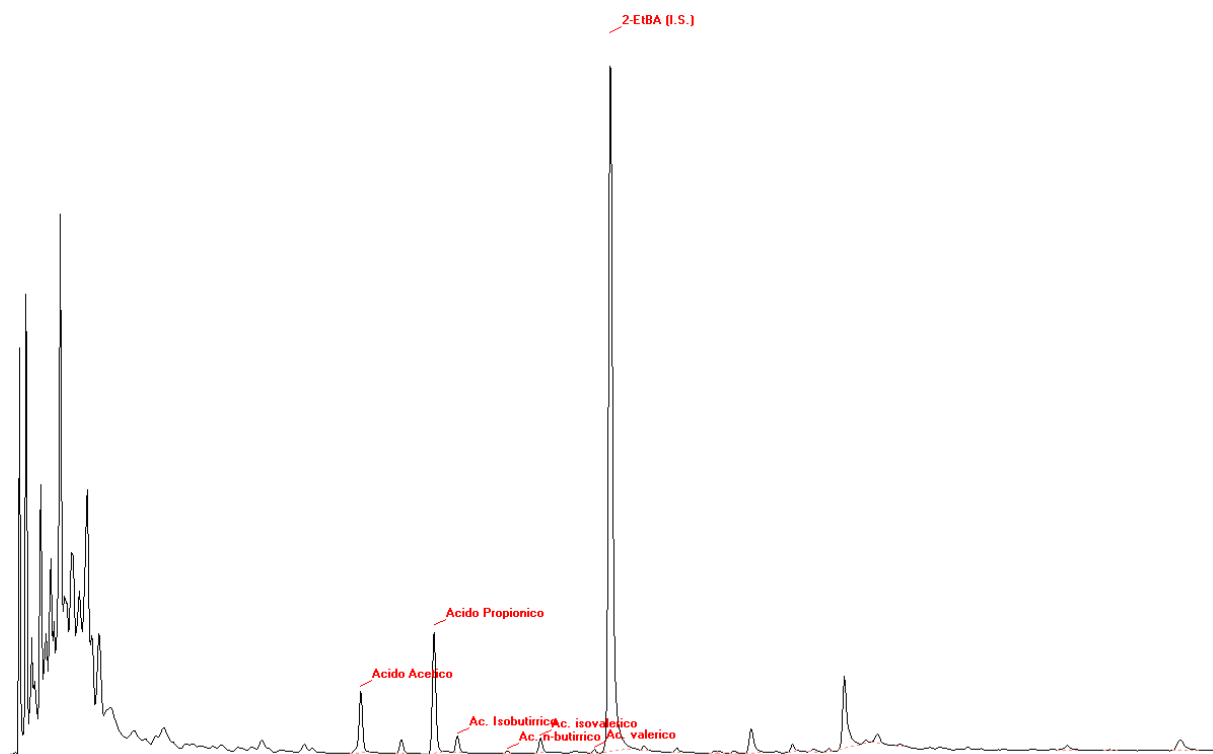


Figura G.1. Cromatogramma ottenuto dall'analisi dei VFA per il fango Primario

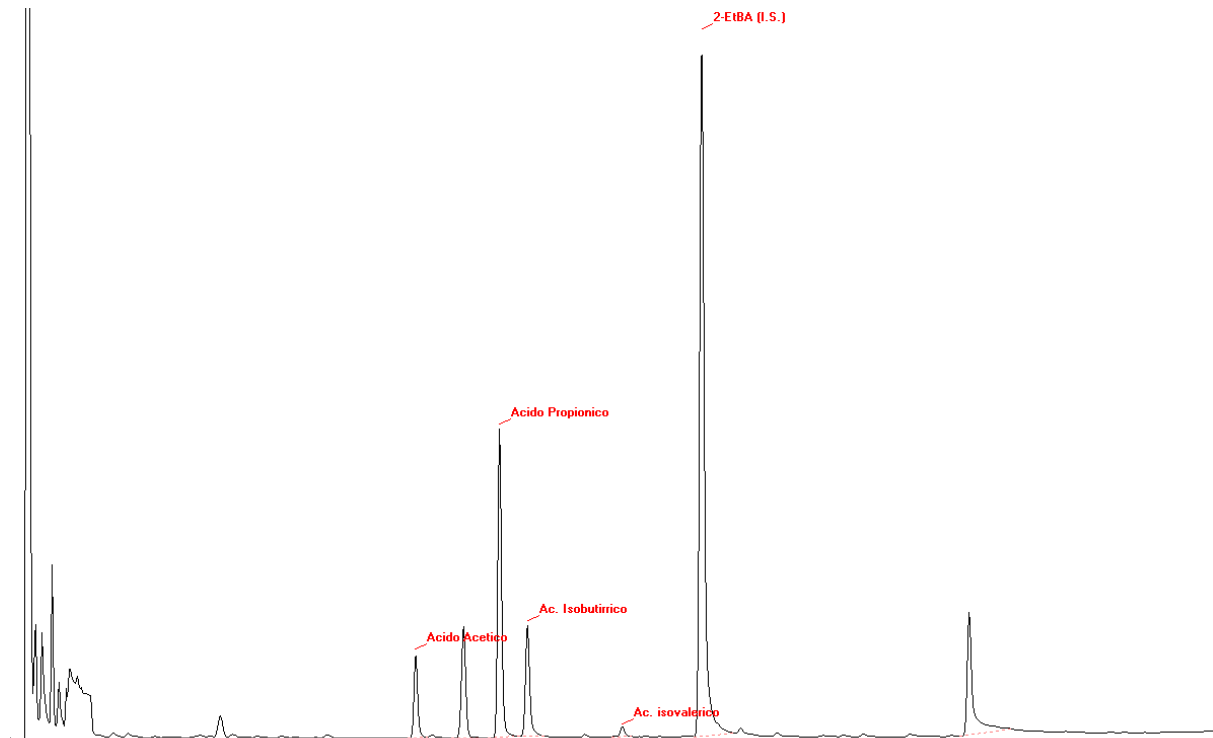


Figura G.2. Cromatogramma ottenuto dall'analisi dei VFA per il fango Secondario

G.10. Analisi del contenuto di metalli

L'analisi del contenuto di metalli all'interno del campione viene effettuata tramite spettroscopia ad emissione atomica con atomizzatore al plasma accoppiato induttivamente (*Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy*, ICP-AES).

Il procedimento, effettuato da terzi, consiste prima nella mineralizzazione del campione tramite il metodo EPA 3052 1996 e poi nella successiva analisi spettroscopica tramite il metodo EPA 6010C 2007.

G.11. Gas cromatografia TCD (GC-TCD)

Il biogas prelevato dai reattori è stato analizzato tramite gas cromatografica con rilevatore a conducibilità termica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD).

Le sostanze gassose da analizzare nella miscela prelevata dallo spazio di testa del fermentatore sono quattro:

- Metano (CH₄)
- Anidride carbonica (CO₂)
- Azoto (N₂)
- Ossigeno (O₂)

Lo strumento utilizzato è un *Perkin-Elmer AutoSystem XL Gas Chromatograph* (Figura G.3) .

La colonna, *Supelco Custom Column 09082005 MTO #13744-U*, ha le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza: 15 ft.
- Spessore: 1/8 inch.
- Supporto 60/80 Carbonex 1000

Il metodo analitico impostato è il seguente:

- Gas carrier: He, 32 psi;
- Temperatura iniziale del forno 40 °C, mantenuta per 5 minuto;
- 20 °C/min fino a 225 °C, mantenuta per 2 minuti;
- Iniettore a 50 °C;
- Rivelatore TCD a 250 °C.



Figura G.3. Il GC-TCD *Perkin-Elmer AutoSystem XL Gas Chromatograph* usato per le analisi del biogas, con la siringa utilizzata per l'iniezione

L'analisi GC-TCD con il *Perkin-Elmer AutoSystem XL Gas Chromatograph* richiede il calcolo di fattori di risposta per le sostanze di interesse, con i quali normalizzare i valori delle aree ottenuti dall'integrazione dei segnali sul cromatogramma. Vengono calcolati i fattori di risposta dello strumento rispetto alle sostanze sopra elencate con le seguenti calibrazioni:

- Metano: campione di gas da cucina;
- Anidride carbonica: campione di CO₂ pura;
- Azoto e ossigeno: aria.

Tali fattori di risposta corrispondono teoricamente ai coefficienti angolari delle rette di calibrazione. Nello specifico, considerando campioni standard dei quali si conosce la composizione, il fattore di risposta F viene calcolato:

$$F = \frac{Area}{Concentrazione}$$

Di seguito si riportano in Tabella G.3 i fattori di risposta calcolati.

Tabella G.3. Fattori di risposta calcolati per i composti di interesse

Composto	Fattori di risposta
Ossigeno (O ₂)	4311
Azoto (N ₂)	4745
Metano (CH ₄)	6806
Anidride Carbonica (CO ₂)	10622

Nelle successive figure, si riportano i cromatogrammi dei campioni di biogas analizzati. Viene riportato un esempio di biogas analizzato settimanalmente per il campione di fango Primario

(Figura G.4) e un esempio per il campione di fango Secondario (Figura G.5) durante i 28 giorni di digestione.

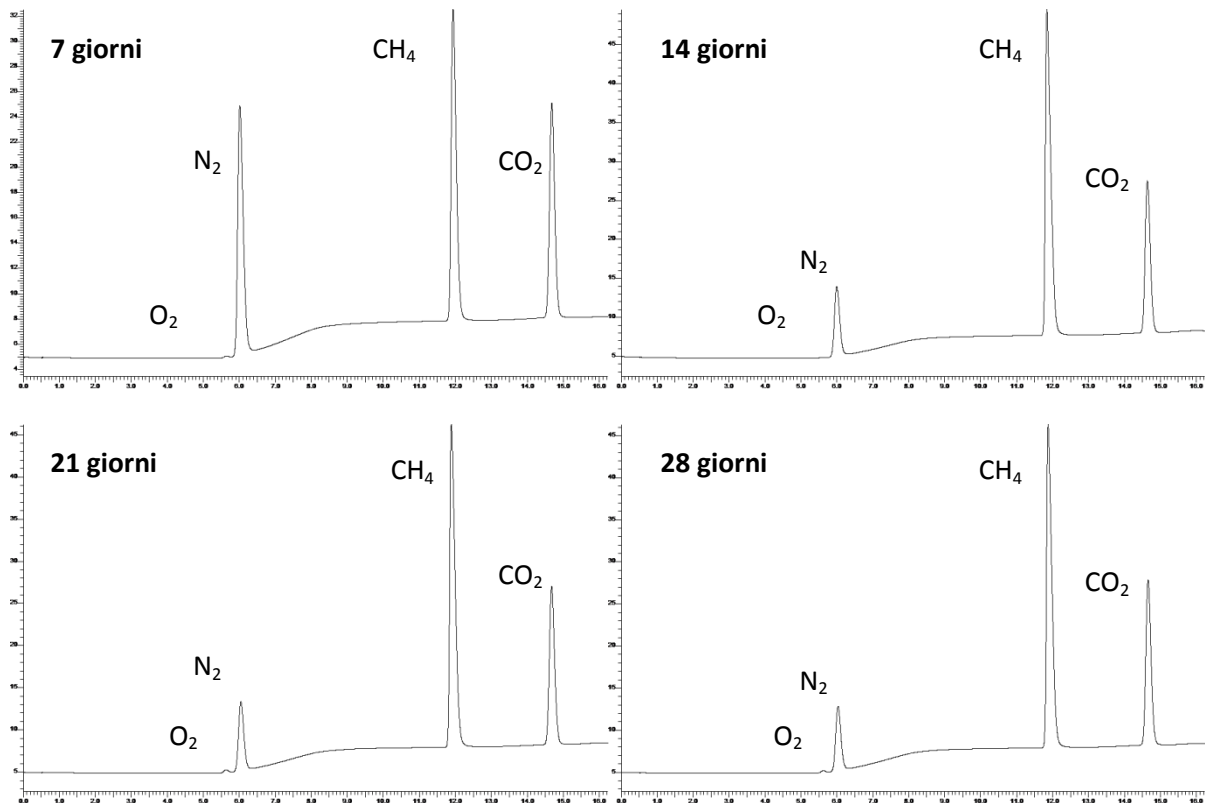


Figura G.4. Andamento dei vari composti nel biogas durante la digestione del fango Primario

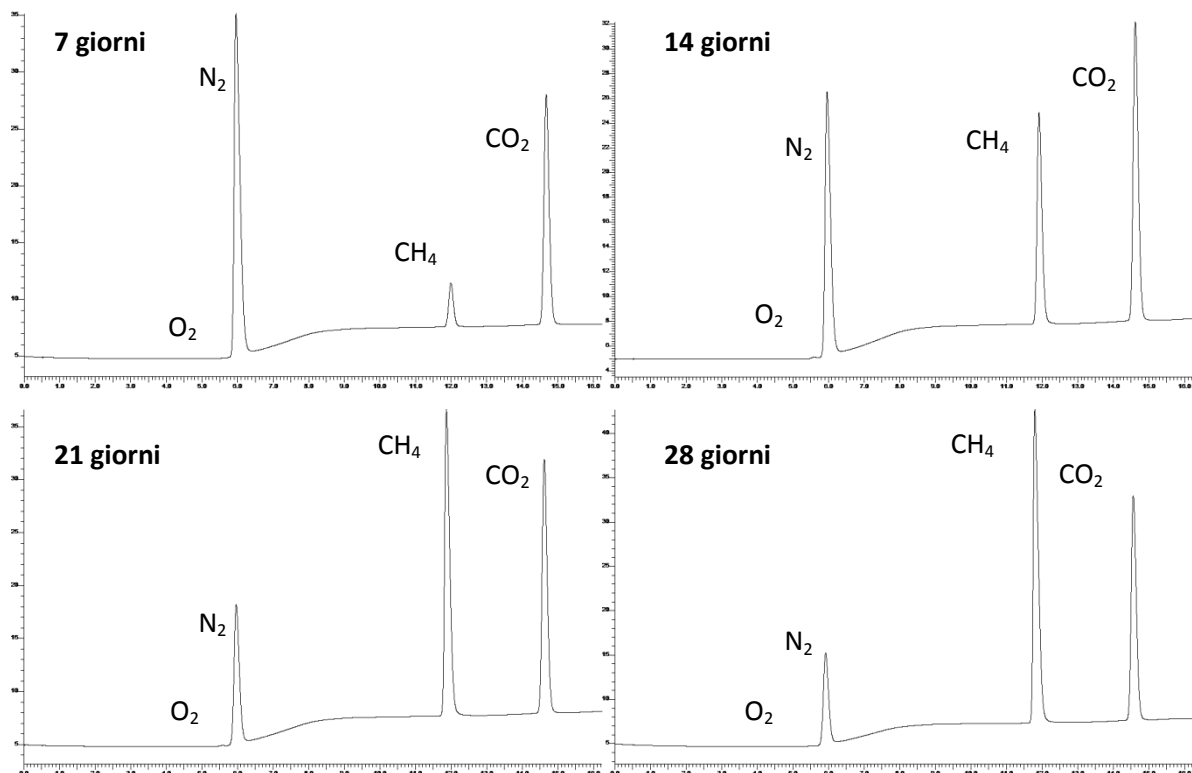


Figura G.5. Andamento dei vari composti nel biogas durante la digestione del fango Primario

Bibliografia

- [1] Luca Ramacci, "La disciplina dei fanghi da depurazione dopo il D.Lgs n. 4/2008," *Ambiente e Sviluppo*, pp. 464-467, 2008.
- [2] Associazione Conciatori. [Online].
http://www.assoconciatori.com/index.php?option=com_content&view=article&id=54:fanghi-ecoespanso&catid=47:partners&Itemid=69
- [3] Lanza and Nicosia, *Trattamento e smaltimento fanghi di depurazione*, 2006.
- [4] Baeyens J., Degrève J., Dewil R. Appels L., "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge.," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34, pp. 755–781, 2008.
- [5] Sanders W., Geerink M., Zeeman G., and Lettinga G., "Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates," *Proc. II° Int. Symp. On Anaerobic Digestion of Solid Waste*, pp. 24-32, June 1999.
- [6] Zhang S., Zhang P., Zhang G., Fan J., and Zhang Y., "Enhancement of anaerobic sludge digestion by high-pressure homogenization.," *Bioresource Technology*, vol. 118, pp. 496-501, August 2012.
- [7] APAT Manuali e Linee Guida, *Digestione Anaerobica della Frazione Organica dei Rifiuti Solidi*. Roma, Italia, 2005.
- [8] Bazzichi A., "Digestione Anaerobica - Stato dell'arte," Laboratori ARCHA s.r.l., Ospedaletto, Pisa,.
- [9] O'Flaherty, Collins, and Mahony, "The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment," *Environmental Science and Biotechnology*, pp. 39-55, 2006.
- [10] Gerardi M.H., *The Microbiology of Anaerobic Digester*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.
- [11] Turovskiy IS and Mathai PK, *Wastewater sludge processing*.: Wiley, 2006.
- [12] Hwang MH., Hyum SH. Jang NJ., and Kim IS, "Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH," *Journal of Biotechnology*, vol. 111, pp. 297–309, 2004.
- [13] Kayhanian M., "Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions," *Environmental Technology*, vol. 20, pp. 355-365, 1999.
- [14] Chen Y., Cheng JJ., and Creamer KS., "Inhibition of anaerobic digestion process: a review," *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 4044-64, 2008.
- [15] Sung S. and Liu T., "Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion," *Chemosphere*, vol. 53, no. 43-52, 2003.
- [16] Hansen, Angelidaki, and Ahring, "Anaerobic digestion of swine manure: inhibition of ammonia," *Water Resource*, vol. 32, pp. 5-12, 1998.
- [17] Liu and Sung, "Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens," *Water Science Technology*, vol. 45, pp. 113-120, 2002.
- [18] Dewil, Baeyens, Roelandt, and Peereman, "The analysis of the total sulphur content of wastewater treatment sludge by ICP-OES. *Environ Eng Sci* 2006; 23:904–7. Dewil R, Baeyens J, Roelandt F, Peereman M. The analysis of the total sulphur content of wastewater treatment sludge by ICP-OES," *Environmental Engineering Science*, vol. 23, pp. 904-907, 2006.

- [19] Boe, "Online monitoring and control of the biogas process," *Ph.D. Thesis, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark*, 2006.
- [20] Tursman and Cork, "Influence of sulfate and sulfate-reducing bacteria on anaerobic digestion tecnology," *Biological Waste Treatment*, 1988.
- [21] Grady, Daigger, and Lim, *Biological Waste Water Treatment*, 1999.
- [22] Feijoo, Mendéz, and Lema, "Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaptation phenomena," *Enzyme Microbiology Technology*, vol. 17, pp. 180–188., 1995.
- [23] Bashir and Matin, "Effect of calcium and potassium on sodium inhibition to methanogenesis in anaerobic treatment processes.," *EJEAFChe*, vol. 3, pp. 769–776., 2004.
- [24] Sterrit and Lester, "Interaction of heavy metals with bacteria," *Science of the Total Environment*, vol. 14 , no. 1, pp. 5-17.
- [25] Vallee and Ulner, "Biochemical effects of mercury, cadmium and lead," *Annual Review of Biochemical*, vol. 41, pp. 91-128.
- [26] Mosey, Swanwick, and Hughes, "Factors affecting the availability of heavy metals to inhibit anaerobic digestion," *Water Pollution Control*, vol. 70, pp. 668-679.
- [27] Hayes and Theis, "The distribution of heay metals in anaerobic digestion," *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol. 50, pp. 61-69.
- [28] Hickey, Vanderwielen, and Switzenbaum, "The effects of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion," *Water Resource*, vol. 23, pp. 207-219, 1989.
- [29] Lawrence and McCarty, "The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity on anaerobic treatment," *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol. 37, pp. 392-405., 1965.
- [30] Mosey and Hughes, "The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion," *Water Pollution Control*, vol. 74, pp. 18-39, 1975.
- [31] Patel, Agnew, and Dicaire, "Inhibition of pure coltures of methanogens by benzene-ring compounds," *Appl. Environ. Microbiol.* 57 (10), 2969-2974, vol. 57, no. 10, pp. 2969-2974, 1991.
- [32] Uberoi and Bhattacharaya, "Effects of chlorophenols and nitrophenols on the kinetics of propionate degradation in sulfate-reducing anaerobic systems," *Environmental Science of Technology*, vol. 31, pp. 1607-1641, 1997.
- [33] Piringer and Bhattacharaya, "Toxicity and fate of pentachlorophenol in anaerobic acidogenic systems," *Water Resource*, vol. 33, no. 11, pp. 2674-2682, 1999.
- [34] Balderston and Payne, "BaldersInhibition of methanogenesis in salt marsh sediments and whole-cell suspensions of methanogenic bacteria by nitrose oxides," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 32, pp. 264-269., 1976.
- [35] Donlon, Razo-Flores, Field, and Lettinga, "Toxicity of N-substituted aromatics to aceticlastic methanogenic activity in granular sludge," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 61, no. 11, pp. 3889-3893, 1995.
- [36] Bhattacharaya, Qu, and Madura, "Effects of nitrobenzene and zinc on acetate utilizing methanogens," *Water Resource*, vol. 30, no. 12, pp. 3099-3105, 1996.
- [37] Andrea Bordoni and Emilio Romagnoli, "La filiera del biogas. Aspetti salienti dello stato dell'arte e prospettive," ASSAM, Regione Marche, Ancona,.
- [38] Sergio Piccinini, "Una nuova primavera per il biogas dalla digestione anaerobica dei liquami zootecnici e degli scarti animali," CRPA, Arezzo, 2005.

- [39] Daniele Olmetto, "Co-digestione anaerobica dei fanghi di depurazione e frazione organica dei R.U.," Univeristà di Bologna, Bologna, 2008.
- [40] Neyens, Baeyens, Dewil, and De-Heyder, "Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 83-92, 2004.
- [41] R.H. Perry and D.W. Green,,: McGraw-Hill, 2008, ch. 2, p. 296.
- [42] R.H. Perry and D.W. Green,,: McGraw-Hil, 2008, ch. 2, p. 240.
- [43] Gualtiero Mori, *Trattamenti combinati chimici e biologici di un effluente industriale: l'esempio di Cuoiodepur*. Milano, 2013.
- [44] Neyens, Baeyens, Weemaes, and De-Heyder, "Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 275-293, 2003.
- [45] Watson, Hopkins, Roberts, Steitz, and Weiner, "Cells obey the laws of the chemistry," *Molecular Biology of the Gene*, pp. 25-64, 1987.
- [46] J.G. Everett, "Effect of pH on heat-treatment of sewage sludge," *Water Resource*, vol. 8, no. 11, pp. 899-906, 1974.
- [47] Wilson and Novak, "Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment," *Water Research*, vol. 43, pp. 4489-4498, 2009.
- [48] Neyens, Baeyens, and Creemers, "Alkaline thermal sludge hydrolysis," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 295-314, 2003.
- [49] Neyens and Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *Journal of Hazordous Materials*, pp. 33-50, 2003.
- [50] Rema, Parivallal, and Ramanujam, "Studies on degradation of syntan used in leather tanning process using ozone," *International Journal of Enviromental Science and Development*, vol. 1, no. 3, 2010.
- [51] Rema and Ramanujam, "Decomposition of aromatic sulphonic acid syntan in aqueous solution using ozone," *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 71, pp. 363-368, 2012.
- [52] Saroj, Kumar, Bose, Tare, and Dhopavkar, "Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation," *Water Research*, vol. 39, pp. 1921-1933, 2005.
- [53] Demarche, Junghanns, Nair, and Agathos, "Harnessing the power of enzymes for enviromental stewardship," *Biotechnology Advances*, vol. 30, pp. 933-953, 2012.
- [54] Roman, Burgess, and Pletschke, "Enzyme treatment to decrese solids and improve digestion of primary sewage sludge," *African Journal of Biotechnology*, vol. 5, no. 10, pp. 963-967, 2006.
- [55] APAT and IRSA-CNR., "Richiesta chimica di ossigeno (COD)," *Metodi analitici per le acque*, vol. 2, no. 5130, 2003.
- [56] APAT and IRSA-CNR,, 2003.